

第四章

PFOS の環境内運命の検討

4.1 緒論

前述のように PFOS の環境内運命はまだ十分に明らかになっていない。そこで本章では PFOS の環境内運命を明らかにするため、TRACE を用いた大気拡散のシミュレーションおよび（独）産業技術総合研究所の沿岸生態リスク評価モデルを用いたシミュレーションを行い、その環境内での挙動について検討を行った。

2003年に発生した北海道十勝沖地震で起こった出光興産(株)苫小牧ナフサタンク火災では大量の水成膜泡消火薬剤を始めとする泡消火薬剤が用いられた。そこで本章では同様の災害が起こった場合、発生した PFOS がどのような挙動を示すかについて検討を行い、簡単なリスク評価を試みた。

4.2 北海道釧路沖地震で発生したナフサタンク火災の概要

Table 4-1 に発災した火災の概要を示す^[1]。平成 15 年 9 月 26 日 4 時 50 分に発生した北海道釧路沖地震 (M8) により、タンク浮き屋根が破損して浮き屋根デッキ上にナフサが漏洩滞留、その後徐々に滞留範囲が拡大し地震後約 1 日半で油中に沈没する。その後出火しタンクの全面火災に至った。火災発生から約 44 時間後に鎮火された。人的被害は無かった^[2]。長時間の消火活動のため泡消火薬剤が不足し、全国の消防機関等に提供を依頼するとともに、防衛庁に対し、自衛隊輸送機による輸送支援を要請した。要請を受けた自衛隊では入間、小牧、浜松、春日の各基地から C-1 輸送機等延べ 31 機で千歳空港に輸送、現地まで車両で搬送した。また在日米軍からも泡消火薬剤 570 kL 提供を受けた^[3-4]。最終的に鎮火までは約 2000 kL の泡消火薬剤が用いられ、そのうち約 800 kL が水成膜泡消火薬剤であった^[5]。

このような事態を受けて石油コンビナート等防災体制検討会では石油火災に最も適している水成膜泡消火薬剤の普及等が検討されている。しかし、前述のように水成膜泡消火薬剤からは PFOS の発生のみならずフッ化水素や二酸化炭素などの環境汚染物質が発生する可能性を有しており、環境への影響が懸念されるものの、環境への影響はあまり考慮されていないのが現状である。

Table 4-1 ナフサタンク火災の概要

火災事故の概要	
発見日時	平成15年9月28日(日)10時46分頃(覚知)
鎮火日時	平成15年9月30日(火)6時55分
発生場所	北海道苫小牧市出光興産(株)北海道製油所製品・半製品地
発災施設の概要	
製造所等の別	特定屋外タンク貯蔵所
タンク番号	30063
タンク形状	円筒縦置き型浮き屋根タンク
側板高さ	24.69 m
タンク内径	42.7 m
危険物の品名	第4類第1石油類(ナフサ)
許可容量	32.799 kL(指定数量の163.895倍)
発災時の貯蔵量	約26.000 kL
設置年	昭和49年

4.3 大気拡散シミュレーション

4.3.1 計算モデル^[6]

大気における移流・拡散モデルとして影響評価解析ソフト TRACE (SAFER Systems 社) を用いた。このモデルは下記のガウスの正規分布の多次元計算モデル (式 4-1) を採用しており、気体だけではなく粒子の物質の移流・拡散の計算も可能であり、Fig. 4-1 に示すように重力沈降による粒子の堆積や地面による反射も考慮している。

$$C(x, y, z, H_{eff}) = \frac{Q(x)}{2\pi u \sigma_y \sigma_z} \left(\exp\left[-\frac{(H_{eff} - z)^2}{2\sigma_z^2}\right] + \exp\left[-\frac{(H_{eff} + z)^2}{2\sigma_z^2}\right] \right) + \sum_{N=1}^{N=j} \left\{ \exp\left[-\frac{(z - H_{eff} - 2Nz_i)^2}{2\sigma_z^2}\right] + \exp\left[-\frac{(z + H_{eff} - 2Nz_i)^2}{2\sigma_z^2}\right] + \exp\left[-\frac{(z - H_{eff} + 2Nz_i)^2}{2\sigma_z^2}\right] + \exp\left[-\frac{(z + H_{eff} + 2Nz_i)^2}{2\sigma_z^2}\right] \right\} \quad (4-1)$$

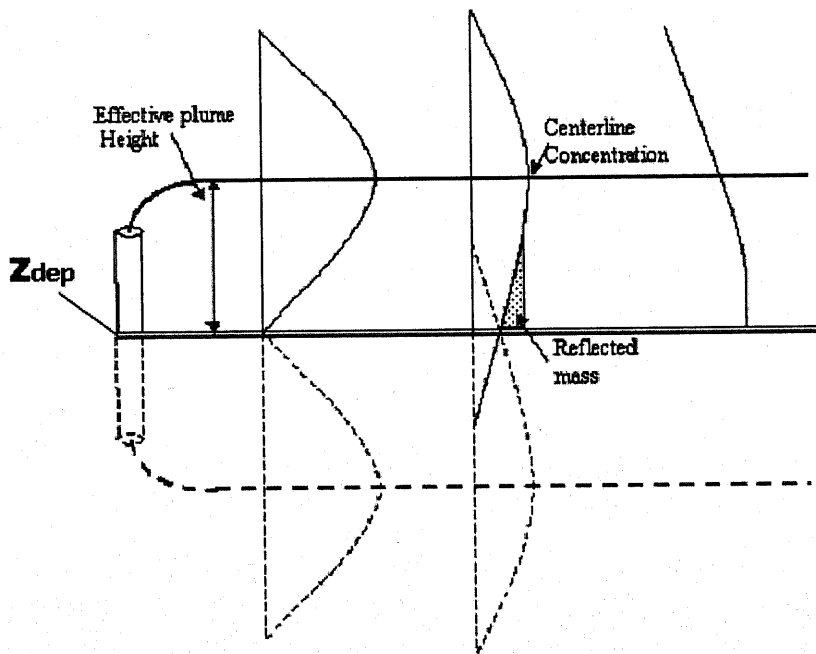


Fig. 4-1 地表面の反射の影響

x, y, z : 任意座標点
 H_{eff} : 粒子雲の実効高さ (中心)
 $Q(x)$: 実効放出速度
 u : 風速
 N : 地面からの反射高さ係数
 σ_y, σ_z : Pasquill-Gifford 係数
 Z_{dep} : 粒子の堆積速度

ガウシアン係数 δ_y と δ_z は Pasquill-Gifford の係数を用いており、気象条件や地表面の粗さに応じた拡散気体の広がり幅の標準偏差を風下距離 x の関数として実験的にまとめたもので、 x 方向は風速が支配している。

TRACE では式 4-2 を放出速度として採用しており、堆積速度は式 4-3 を採用している。堆積速度は地表面抵抗および重力による影響を考慮して算出している。なお、重力の影響を受けるのは粒径 $5 \mu m$ 以上としている。

$$Q(x) = Q_0 \exp \left\{ - \int_0^x \int_{-\infty}^{\infty} V_{dep} C(x, y, z_d) dy dx \right\} \quad (4-2)$$

$$V_{dep} = \frac{1}{r_a + r_d + r_a r_d V_g} + V_g \quad (4-3)$$

$$V_g = \frac{2gd^2 \rho_p}{18\mu}$$

V_g : 粒子の重力沈降速度
 r_a : 空気抵抗係数
 r_d : 地表面抵抗係数
 d : 粒径
 ρ_p : 粒子密度
 μ : 空気粘度

さらに式 4-4 および Fig. 4-2 のように浮力、重力、温度、モーメントの関与、気流状態の安定性、不安定性により、粒子の浮遊高さ計算を場合分けしている。

$$H_{eff} = H - \frac{V_g x}{u} \quad (4-4)$$

H : 粒子の浮遊高さ

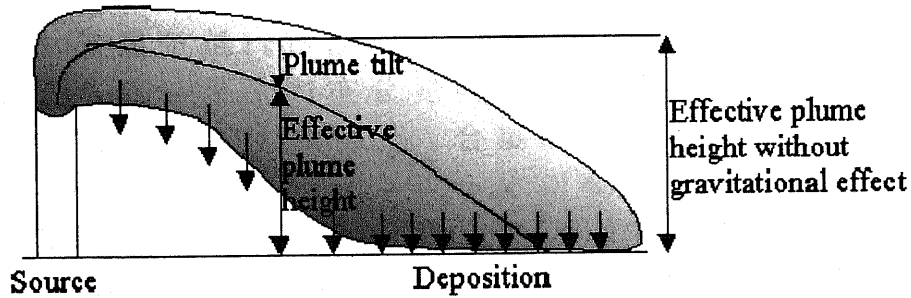


Fig. 4-2 拡散粒子雲の実効高さの影響

4.3.2 計算の仮定

前述した北海道十勝沖地震で発災したナフサタンク火災では水成膜泡消火薬剤約 800 kL が用いられた。しかし実際にどの程度が大气および海洋に排出されたかは分かっていない。そこでここでは全水成膜消火薬剤 800 kL に対し①400 kL が石油タンクに投入され残りの水成膜泡消火薬剤各 200 kL が大气および海洋に排出、②200 kL が石油タンクに投入され、残りの各 300 kL が大气および海洋に排出、③600 kL が石油タンクに投入され、残りの各 100 kL が大气および海洋に排出されたと仮定して計算を行なった。また大气・海洋に拡散されるときにフッ素系界面活性剤は全て PFOS へと変化したものとした。

4.3.3 計算条件

4.3.3.1 粒子特性の測定

TRACE では化学物質の定義として粒子径および粒子密度を入力する必要がある。そこで燃焼実験で得られた粉じんを捕集し、粒子径および粒子密度を測定した。粒子径の測定にはレーザー散乱粒子権分布測定法を用いて、粒子密度は重量と

容器容積からかさ密度として算出した。試料にはそれぞれ 800～1000℃、空気流通下でモデル物質を燃焼した際に生じた PFOS 等の粉じんをおよびそれらを等量ずつ混合したものを用いた。

レーザー散乱粒子径分布測定法による測定原理は、粒子に照射したレーザー光の散乱光強度と角度の関係を検出し、Mie 散乱理論に基づいて算出する方法である。粒子径が小さくなるほど光源に対して前方への強度分布は変化しなくなり、特に数ミクロン以下の粒子の場合、光源に対して側方や後方へ散乱する光の捕捉が重要になってくる。Table 4-2 に各温度の粒子径と密度を示す。反応温度によらず粒子径および密度に大きな変化は確認されなかった。なお本計算では平均値を採用し、粒子径を 11.5 μm、密度を 1.871 g/cm³とした。

Table 4-2 各温度における平均粒子径と密度

反応温度 / °C	粒子径 / μm	密度 / g cm ⁻³
800	11.5±0.3	1.879
900	11.6±0.2	1.845
1000	11.5±0.4	1.866
平均値	11.5±0.2	1.871

4.3.3.2 計算条件の決定

TRACE では各種気象条件を入力する必要がある。そこで気象条件を Table 4-3^[2] のように入力した。

Table 4-3 気象条件^[2]

天候	: 曇り
風向き	: 南南東
風速	: 7.3 m
気温	: 16.9 °C
湿度	: 68.8 %

なお本計算においてプログラムの都合上、長時間の放出時間での計算は行えなかった。そこで化学消防車の出動台数、

放出能力などから最短放出時間を算出し、これを放出時間とした。ここでは化学消防車の出動台数は54台^[7]、一台当たりの放出能力は3000 L/min.^[8]とした。また、環境内運命を明らかにするとといった観点から各種パラメーターを変化させて計算を実行した。計算条件をTable 4-3のように決定した。なお米国化学工学会では風速が1 mの場合、大気安定度は「Modelately Stable」とし、これを最悪条件であると定めている。

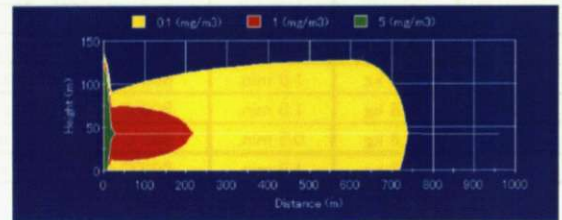
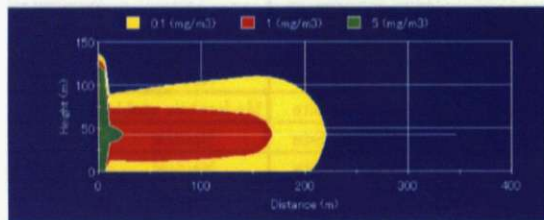
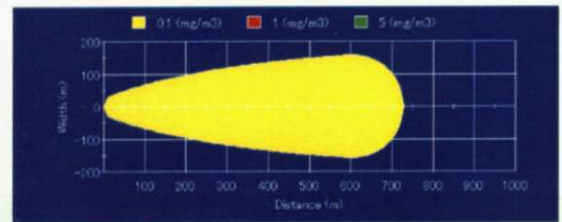
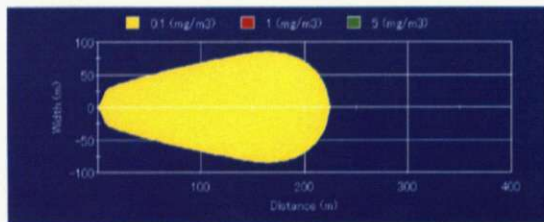
Table 4-4 計算条件

	放出量	放出時間	放出温度	放出高さ	放出源面積	表面粗度	大気安定度	風速
Standard	56.8 kg	1.0 min.	800°C	24.4 m	1435.8 m ²	Industrial Site	Neutral	7.3 m
#1	56.8 kg	1.0 min.	800°C	24.4 m	1435.8 m ²	Flat Land	Neutral	7.3 m
#2	56.8 kg	1.0 min.	800°C	24.4 m	1435.8 m ²	Open Water	Neutral	7.3 m
#3	56.8 kg	1.0 min.	800°C	24.4 m	1435.8 m ²	Industrial Site	Neutral	4.0 m
#4	56.8 kg	1.0 min.	800°C	24.4 m	1435.8 m ²	Industrial Site	Moderately stable	1.0 m
#5	28.6 kg	0.5 min.	800°C	24.4 m	1435.8 m ²	Industrial Site	Neutral	7.3 m
#6	85.2 kg	1.0 min.	800°C	24.4 m	1435.8 m ²	Industrial Site	Neutral	7.3 m

4.3.4 結果と考察

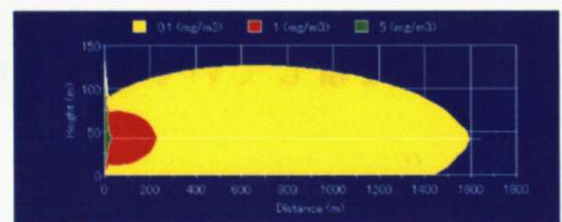
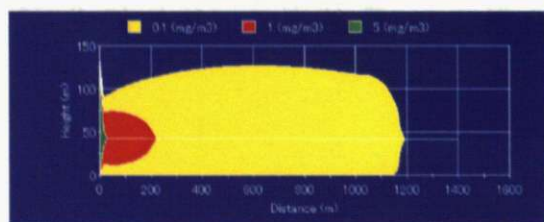
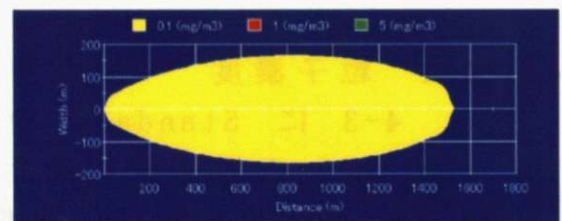
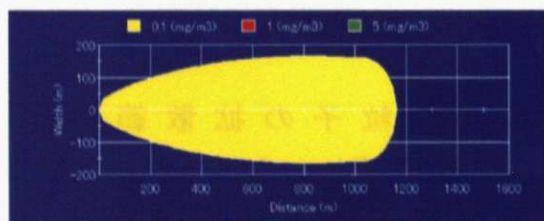
4.3.4.1 粒子濃度

Fig. 4-3 に Standard の条件での粒子の拡散範囲図 (Footprint) の経時変化を示す。同様に Fig. 4-4~Fig. 4-9 に条件#1~#6 それぞれの条件下での粒子濃度の拡散範囲図 (Footprint) を示す。大気中を拡散し、最終的には大部分が沈降し、堆積していく様子が確認された。



00:00:19

00:01:19



00:02:19

00:03:18

Fig. 4-3 PFOS 粒子拡散範囲図 (standard 条件)

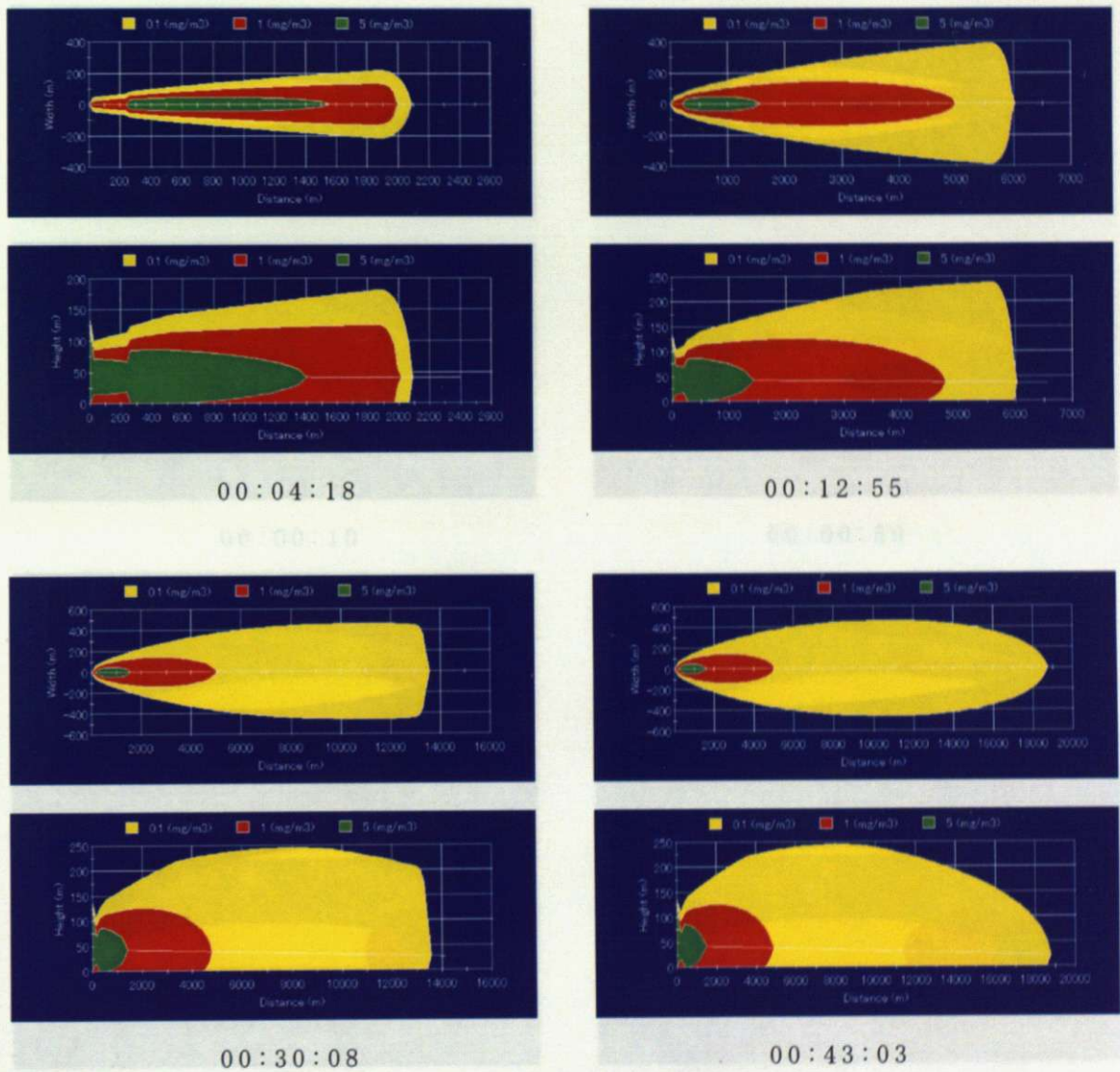
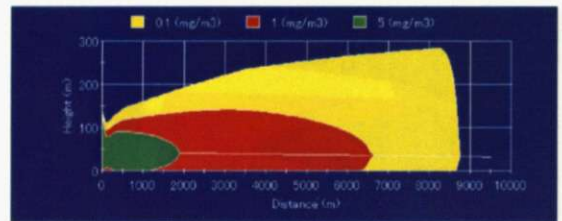
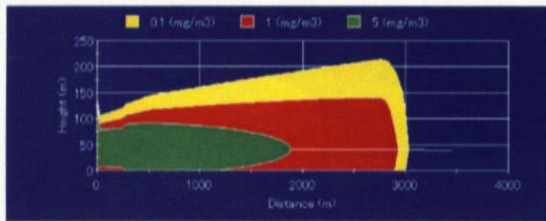
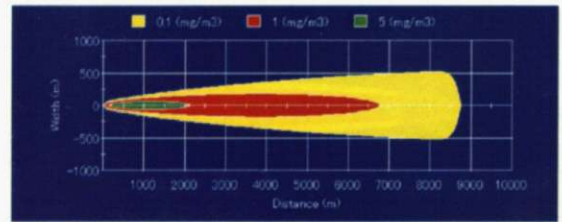
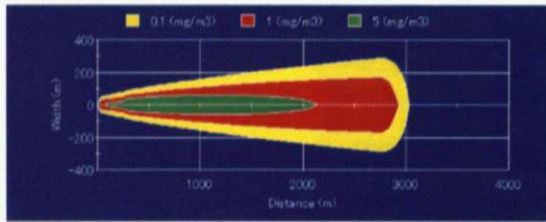
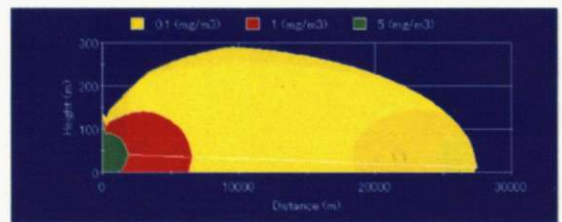
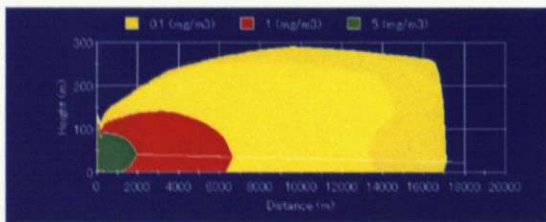
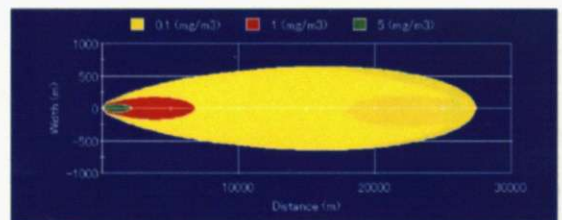
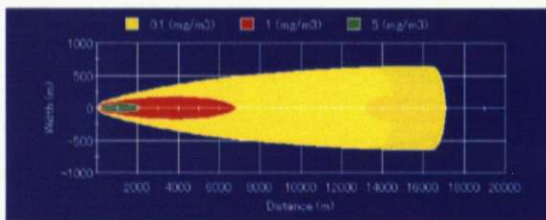


Fig. 4-4 PFOS 粒子拡散範囲図 (条件#1)



00:06:20

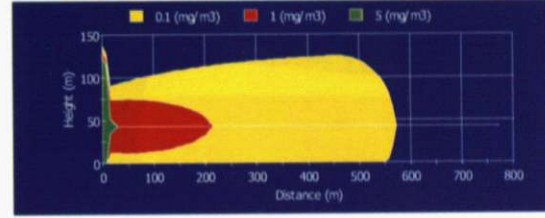
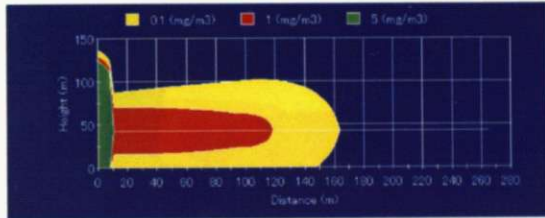
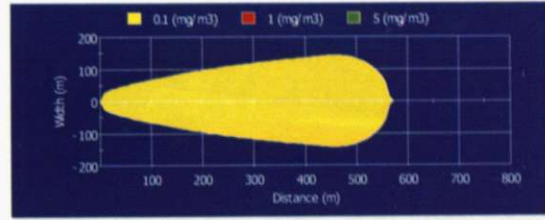
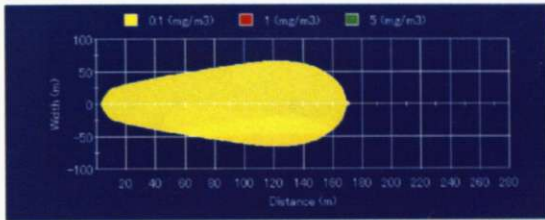
00:19:00



00:38:00

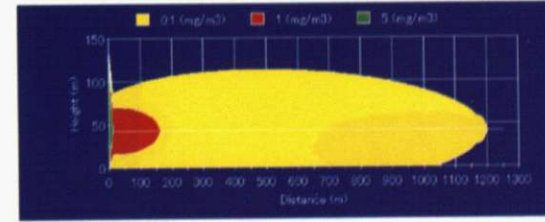
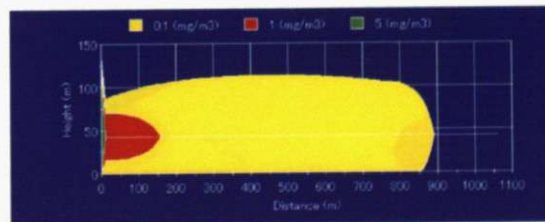
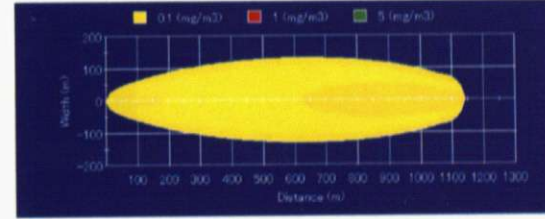
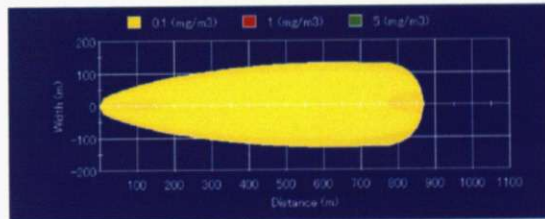
01:03:20

Fig. 4-5 PFOS 粒子拡散範囲図 (条件#2)



00:00:10

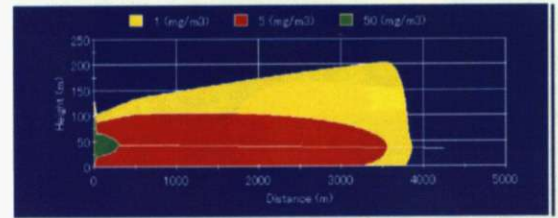
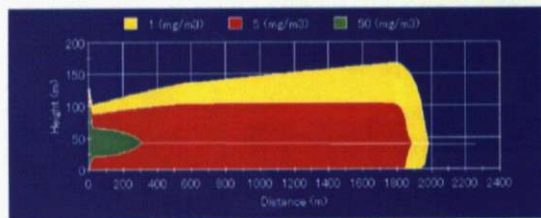
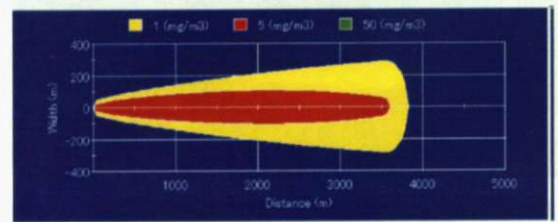
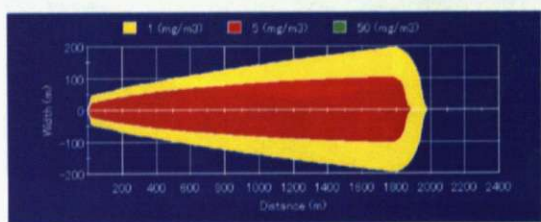
00:00:59



00:01:14

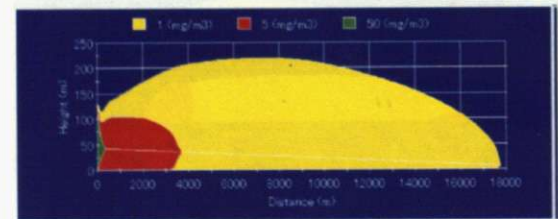
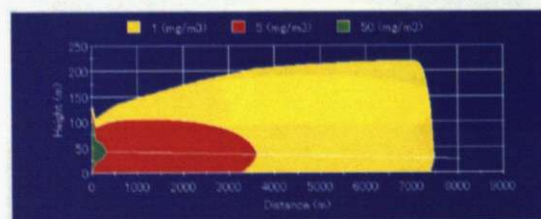
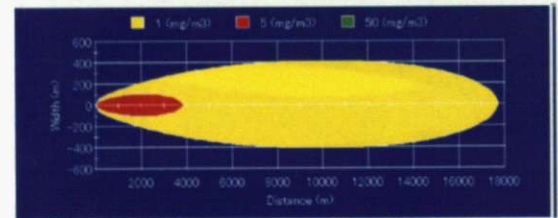
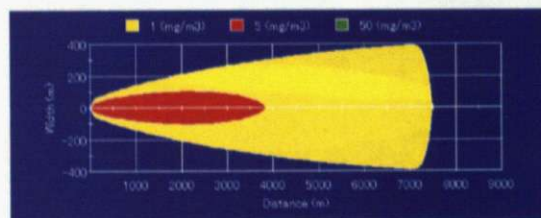
00:01:46

Fig. 4-6 粒子拡散範囲図 (条件#3)



00:07:22

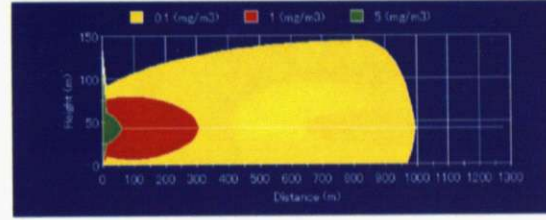
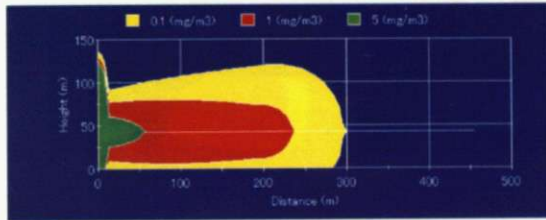
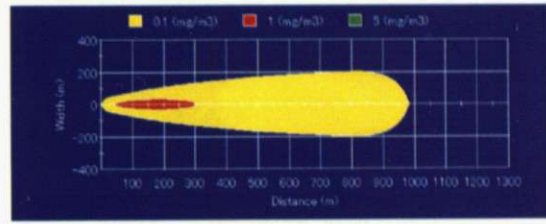
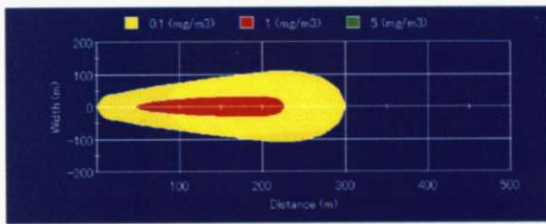
00:14:44



00:29:28

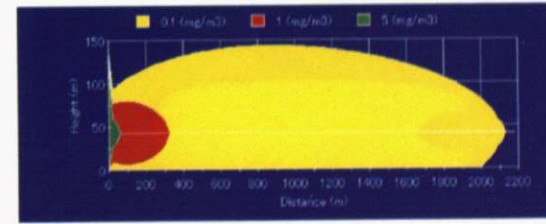
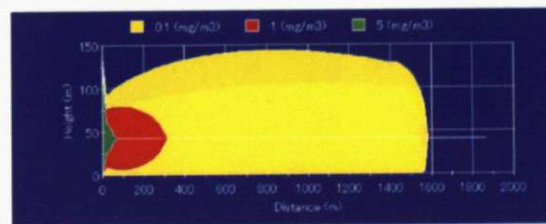
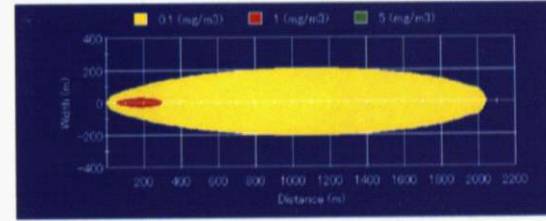
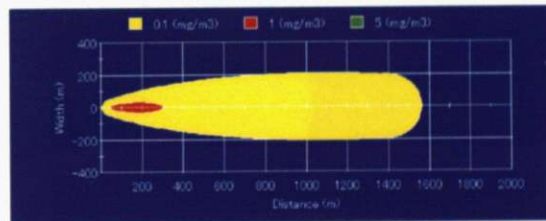
01:06:18

Fig. 4-7 PFOS 粒子拡散範囲図 (条件#4)



00:00:27

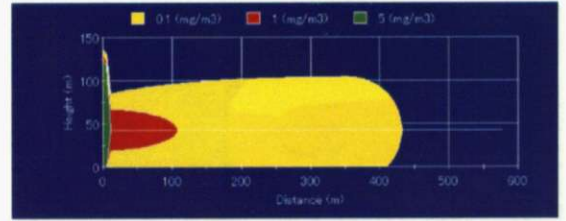
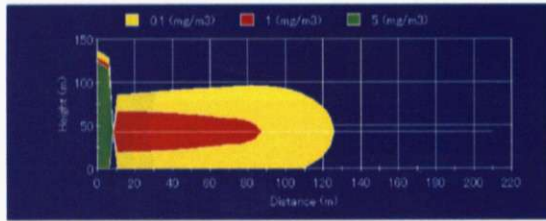
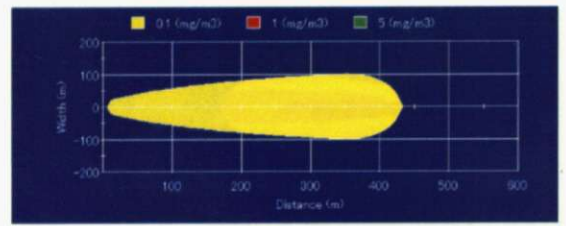
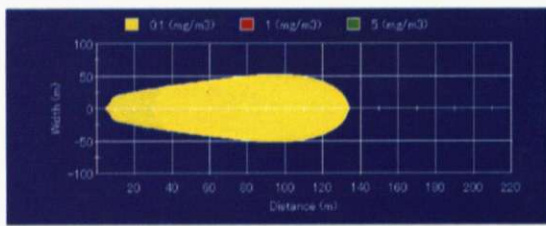
00:01:48



00:03:09

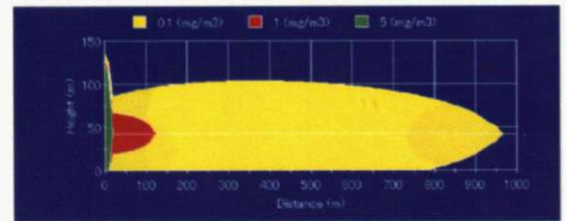
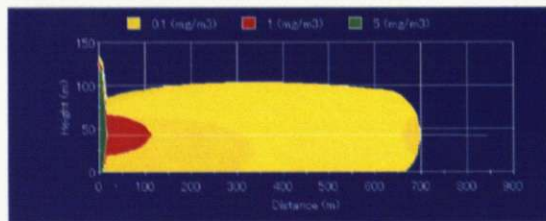
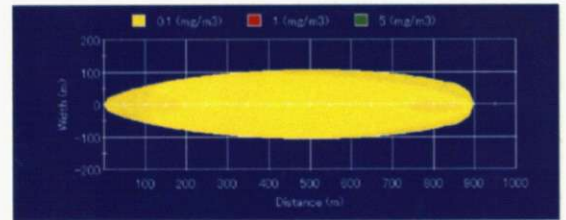
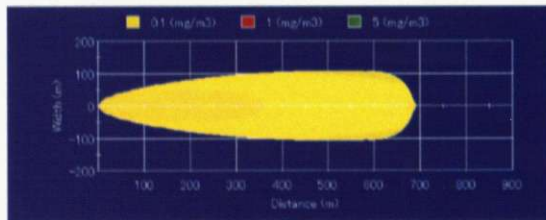
00:04:30

Fig. 4-8 PFOS 粒子拡散範囲図 (条件#5)



00:00:11

00:00:46



00:01:20

00:01:55

Fig. 4-9 PFOS 粒子拡散範囲図 (条件#6)

4.3.4.2 堆積濃度

Fig. 4-10 に Standard の条件での粒子の堆積分布図 (Footprint) の経時変化を示す。同様に Fig. 4-4~Fig. 4-9 に #1~#6それぞれの条件下での粒子の堆積分布図の経時変化を示す。

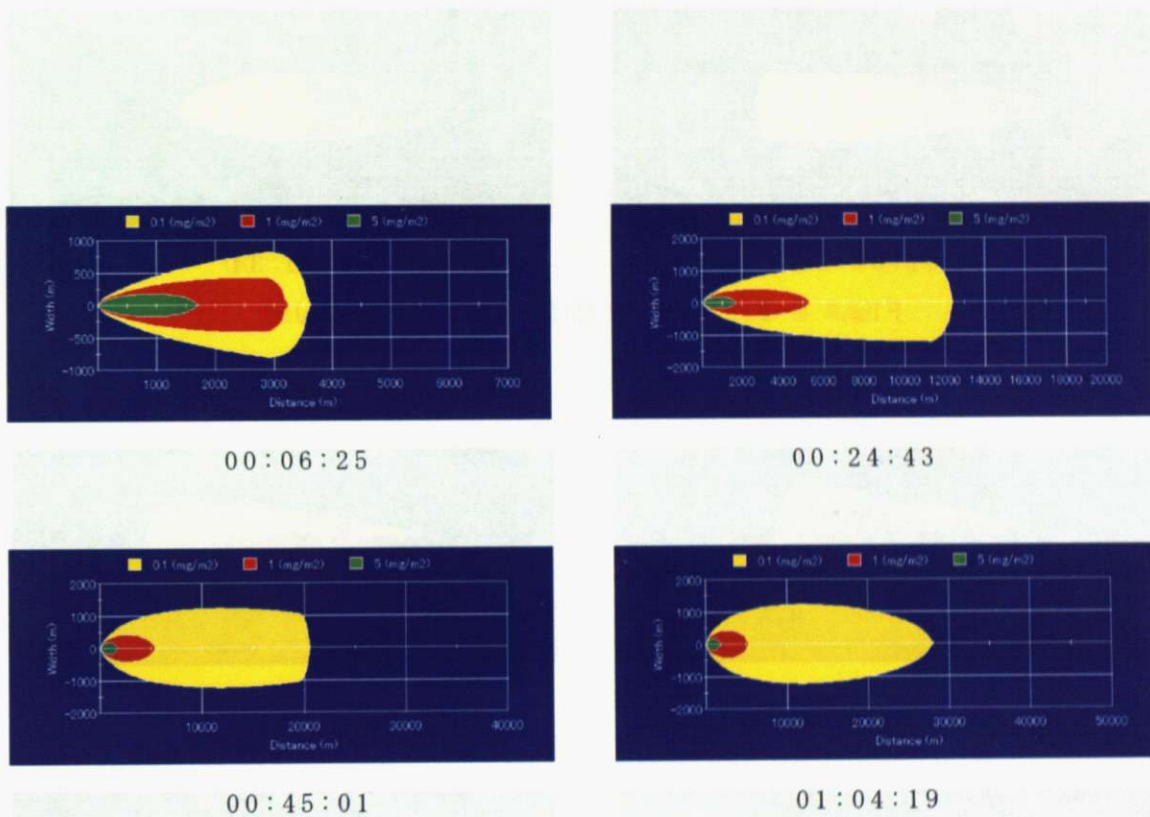
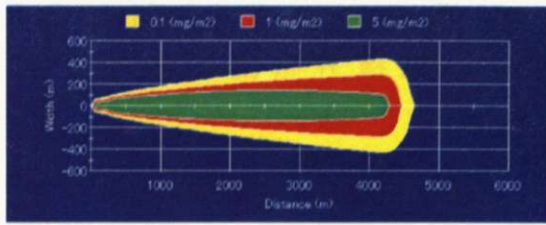
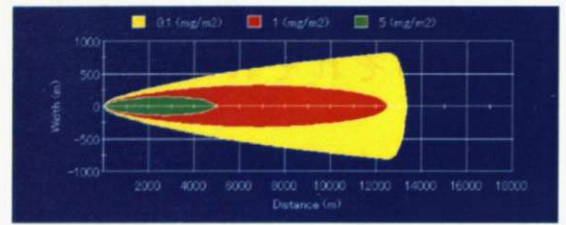


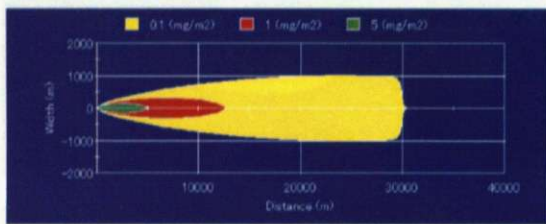
Fig. 4-10 PFOS 堆積分布図 (Standard 条件)



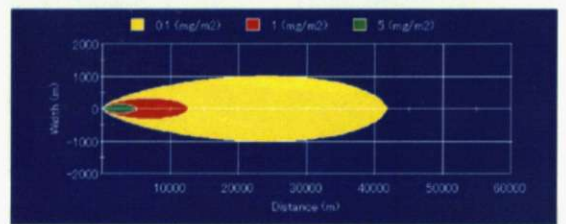
00:09:39



00:28:58

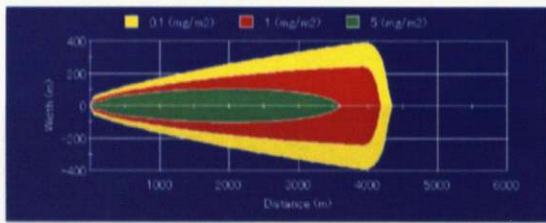


01:07:36

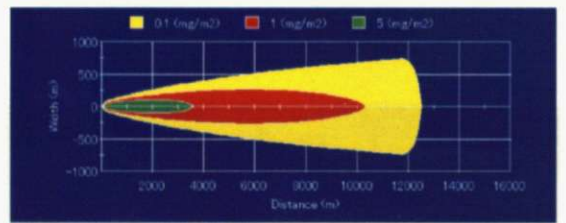


01:36:34

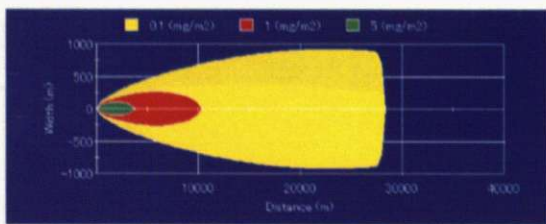
Fig. 4-11 PFOS 堆積分布図 (条件#1)



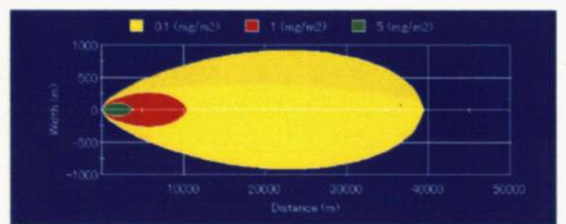
00:09:04



00:27:12

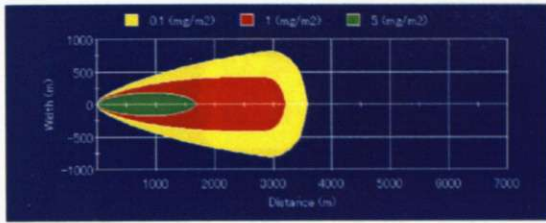


01:03:30

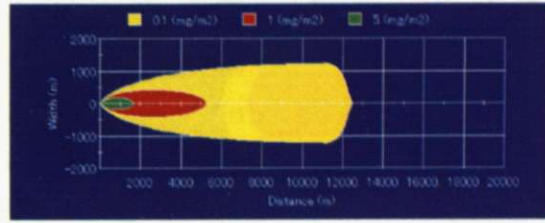


01:30:43

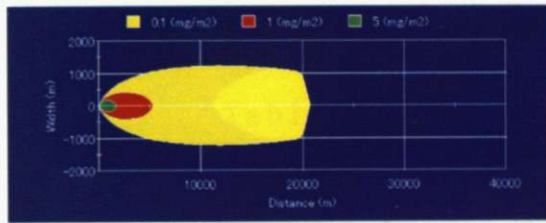
Fig. 4-12 PFOS 堆積分布図 (条件#2)



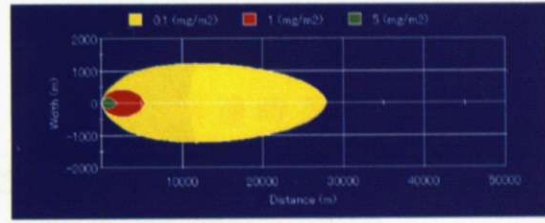
00:04:37



00:18:30

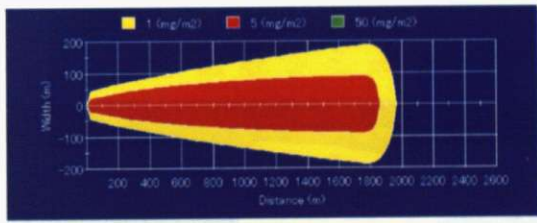


00:32:23

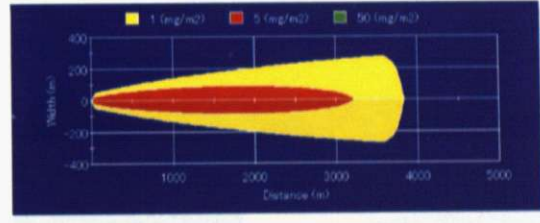


00:46:16

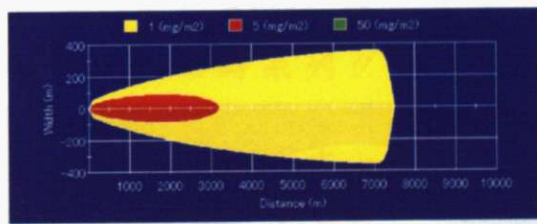
Fig. 4-13 PDOS 堆積分布図 (条件#3)



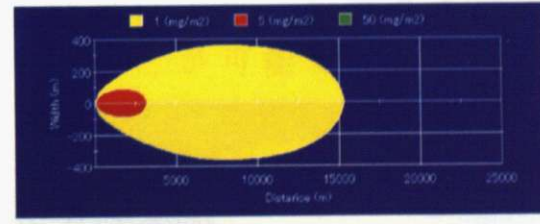
00:07:22



00:14:45

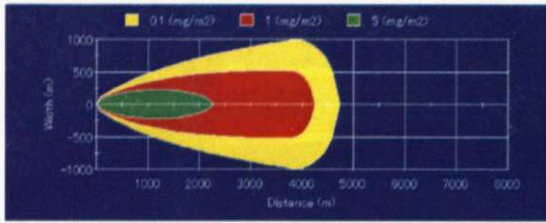


00:29:30

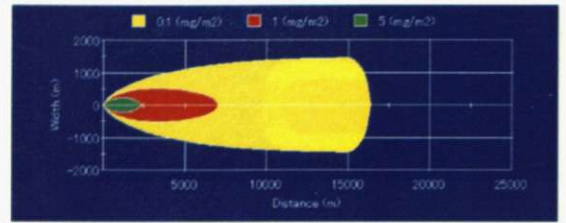


01:13:45

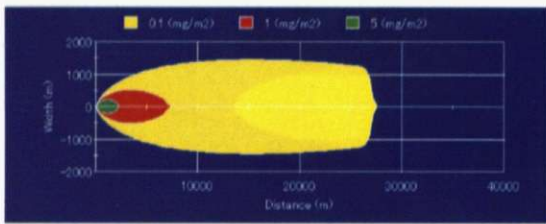
Fig. 4-14 PFOS 堆積分布図 (条件#4)



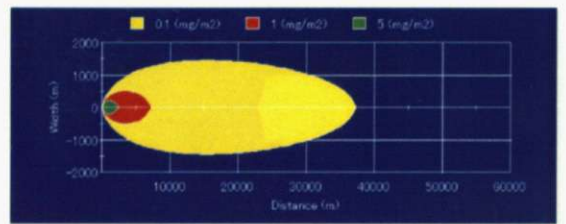
00:08:35



00:34:22

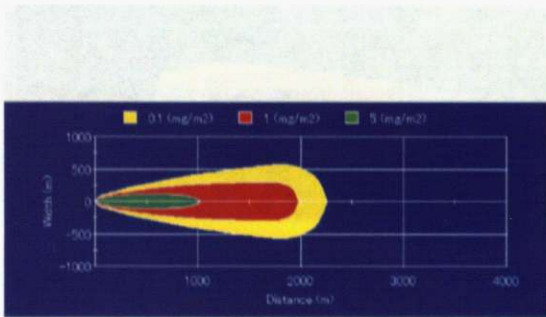


01:00:08

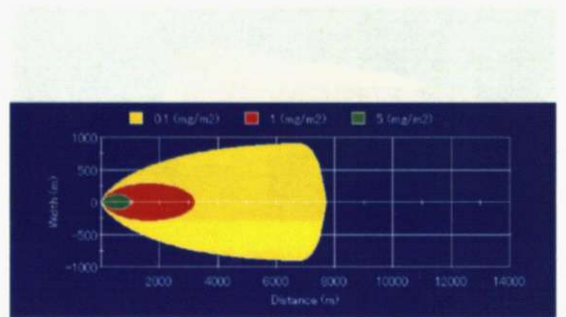


01:25:55

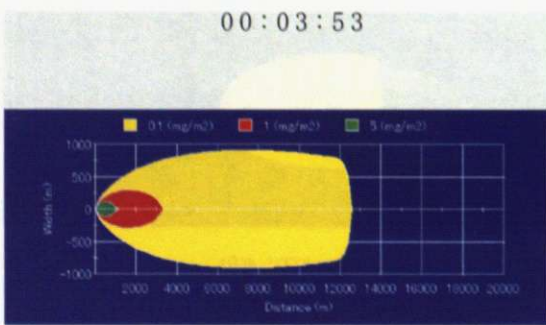
Fig. 4-15 PFOS 堆積分布図 (条件#5)



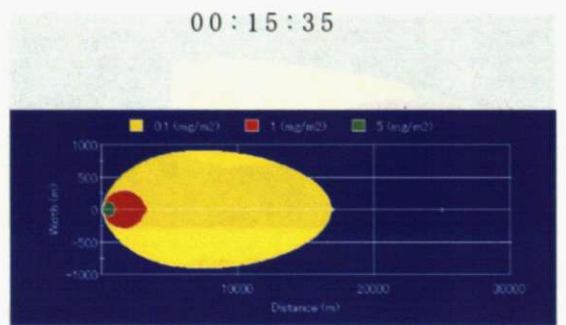
00:03:53



00:15:35



00:27:17



00:38:58

Fig. 4-16 PFOS 堆積分布図 (条件#6)

4.3.4.3 粒子の堆積面積と時間

Table 4-5 に各条件での粒子の堆積面積と到達時間について示す。各条件とも堆積面積および到達時間に多少の差は見られたものの挙動そのものに大きな違いは確認されなかった。また一般的に PFOS を始めとするフッ素樹脂は大気中のラジカルおよび紫外線に反応しにくい耐候性を示すことが知られている。そのため燃焼によって粉じんとなった PFOS は大気中に拡散されるが、大気中で反応せずそのまま大部分が地表面もしくは界面に沈下していくと考えられる。

Table 4-5 粒子の堆積面積と到達時間

	Distance km	Width / km	Area / km ²	Time / min.
Standard	28.6	2.4	52.2	64.0
#1	41.1	2.0	65.3	96.0
#2	38.7	3.7	52.6	90.0
#3	27.2	2.2	47.8	46.0
#4	15.2	0.7	9.0	73.0
#5	38.3	2.9	56.6	85.0
#6	17.2	1.8	22.6	38.0

4.4 海洋拡散シミュレーション

4.4.1 計算モデル^[9-11]

海洋における移流・拡散モデルとして（独）産業技術総合研究所の沿岸生態リスク評価モデルを用いた。このモデルはあらかじめ流動分布、混濁態有機物の分布を季節ごとにデータベース化したものである。解析結果は水平・鉛直分布図と任意地点の時系列グラフで表示することが可能で、また同時にリスクの計算も行える特長を有している。このモデルは式 4-5 を基本方程式として計算しており、流入した化学物質の溶存濃度は式 4-6 を、分解速度は式 4-7 を用いている。

$$\frac{\partial G_w}{\partial t} = -(\mathbf{v} \cdot \nabla)G_w - w \frac{\partial G_w}{\partial z} + [\nabla \cdot (K_H \nabla)]G_w + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial G_w}{\partial z} \right) - \lambda G_w - \sum_{j=1}^N K_j (C_j K_{d_j} G_w - G_j) + Q_w \quad (4-5)$$

$$\frac{\partial G_j}{\partial t} = -(\nu \cdot \nabla)G_j - (w - w_{sj})\frac{\partial G_j}{\partial z} + [\nabla \cdot (K_H \nabla)]G_j + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial G_j}{\partial z} \right) - \lambda G_j - K_j(G_j - C_j K_{dj} G_w) + Q_j \quad (4-6)$$

$$\frac{\partial B}{\partial t} + (\nu \cdot \nabla)B + w \frac{\partial B}{\partial z} = [\nabla \cdot (K_H \nabla)]B + \frac{dB}{dt} \quad (4-7)$$

- G_w : Concentration of dissolved chemicals
 ∇ : Level gradient
 λ : Biodegradation rate
 Q_w : Inflow load of dissolved chemicals from outside the system
 K_{dj} : Partitioning coefficient between chemicals and chemicals adsorbed to suspended substance j
 C_j : Concentration of suspended substance j
 G_j : Concentration of chemicals adsorbed to suspended substance j
 K_j : Rate of adsorption of chemicals on and desorption from suspended substance j
 G_j : Concentration of chemicals adsorbed to suspended substance of type j
 w_{sj} : sedimentation velocity of suspended substance j
 Q_j : Inflow load of chemicals adsorbed to suspended solids from outside the system
 GB : Concentration of chemicals in sediments
 C_B : Amount of suspended substances accumulated at the seabed
 G_B : Amount of chemicals adsorbed to suspended substances accumulated at the seabed

このモデルは東京湾、伊勢湾、大阪湾などに対応しているが、計算式は全て同様のものを用いている。東京湾における計算領域の水平および鉛直区分を Table 4-6 に示す。x 方向は西から東の方向で y 方向は北から南の方向である。また z 方向は表層から海底への鉛直方向である。また Table 4-7 および Table 4-8 に伊勢湾および大阪湾の計算領域の水平および鉛直区分を示す。

Table 4-6 計算領域区分 (東京湾)

項目	設定値			
水平区分	72(南北方向)×46(東西方向)			
メッシュ間隔	1 km			
鉛直区分	Level 1	表層 ~ -2m	Level 6	-10m ~ -13m
	Level 2	-2m ~ -4m	Level 7	-13m ~ -16m
	Level 3	-4m ~ -6m	Level 8	-16m ~ -19m
	Level 4	-6m ~ -8m	Level 9	-19m ~ -22m
	Level 5	-8m ~ -10m	Level 10	-22m ~ 海底

Table 4-7 計算領域区分 (伊勢湾)

項目	設定値			
水平区分	78(南北方向)×72(東西方向)			
メッシュ間隔	1 km			
鉛直区分	Level 1	表層 ~ -2m	Level 6	-13m ~ -16m
	Level 2	-2m ~ -4m	Level 7	-16m ~ -20m
	Level 3	-4m ~ -7m	Level 8	-20m ~ -25m
	Level 4	-7m ~ -10m	Level 9	-25m ~ -30m
	Level 5	-10m ~ -13m	Level 10	-30m ~ 海底

Table 4-8 計算領域区分 (大阪湾)

項目	設定値			
水平区分	153(南北方向)×128(東西方向)			
メッシュ間隔	1 km			
鉛直区分	Level 1	表層 ~ -3m	Level 6	-15m ~ -18m
	Level 2	-3m ~ -6m	Level 7	-18m ~ -21m
	Level 3	-6m ~ -9m	Level 8	-21m ~ -25m
	Level 4	-9m ~ -12m	Level 9	-25m ~ -30m
	Level 5	-12m ~ -15m	Level 10	-30m ~ 海底

4.4.2 計算条件

計算を行うにあたり、本章の4.3.2.の項と同様に全水成膜消火薬剤800 kLに対し400 kLが石油タンクに投入され残りの水成膜泡消火薬剤各200 kLが大気および海洋に排出(条件①)、200 kLが石油タンクに投入され、残りの各300 kLが大気および海洋に排出(条件②)、600 kLが石油タンクに投入され、残りの各100 kLが大気および海洋に排出(条件③)されたと仮定して計算を行った。また海洋に拡散されるときに

フッ素系界面活性剤は全て PFOS へと変化したものとした。

沿岸生態リスク評価モデルでは対象となる物質の沈降速度、分解速度、分配係数を入力する必要がある。PFOS の沈降速度は不明であるため、ここでは POPs の一般値を用いた^[12]。沈降速度は植物プランクトンとデトリタスで沈降速度はそれぞれ 1 m/day、5 m/day、分解速度は第二章から 0、分配係数は界面活性を示すため 0（考慮しない）とした。また比較のため直鎖アルキルベンゼンスルホン酸（LAS）についても計算を行った。

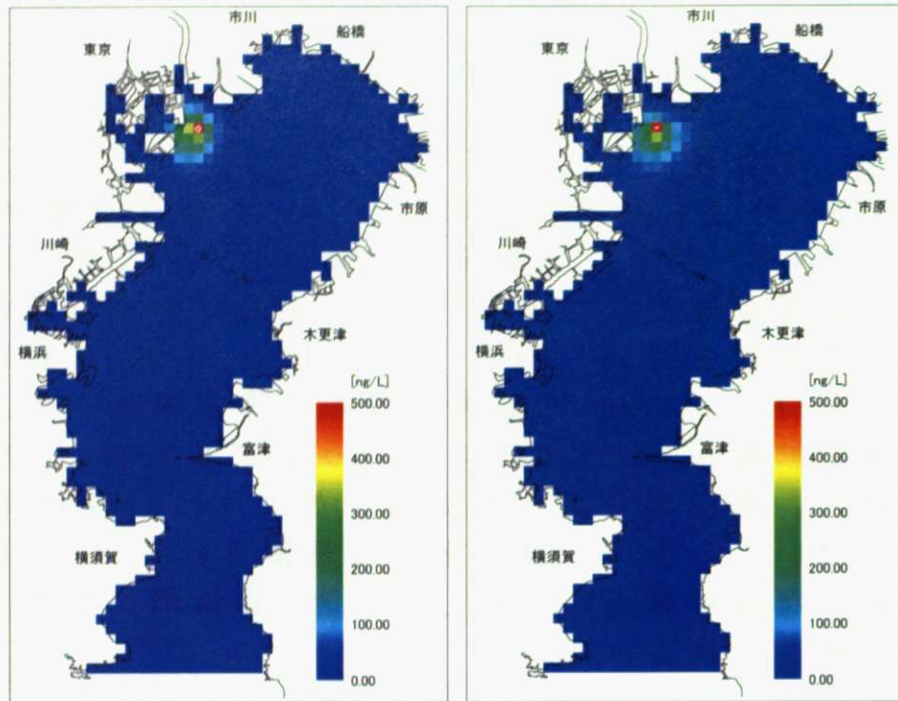
PFOS については東京湾、伊勢湾、大阪湾の海域それぞれで計算を行い、LAS については東京湾のみ行なった。

4.4.3 結果と考察

4.4.3.1 PFOS

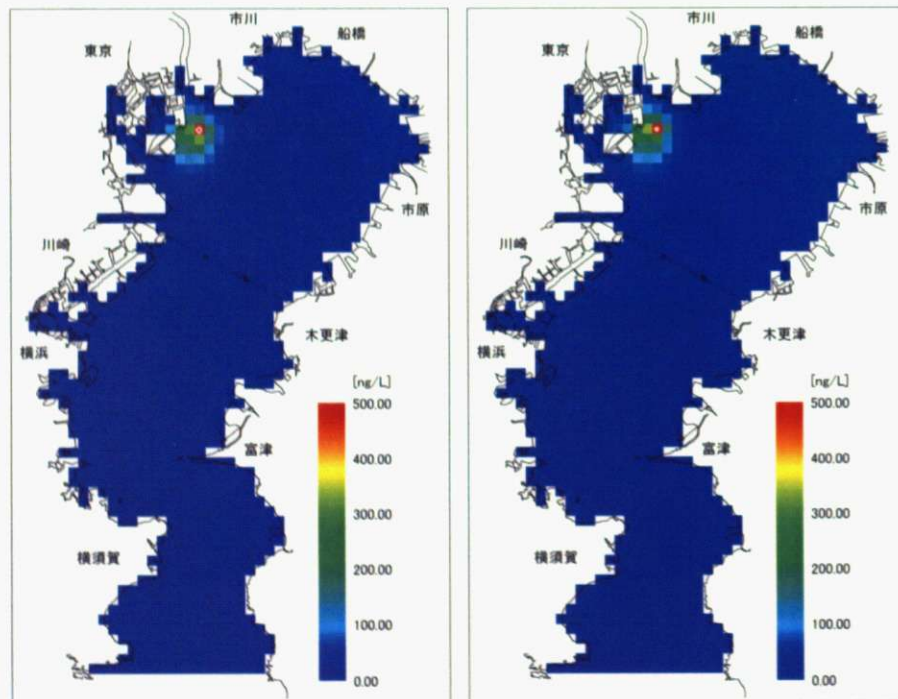
4.4.3.1.1 東京湾

上記①の条件下に各断面における PFOS 溶存濃度を Fig. 4-17～Fig. 4-22 示す。挙動をより確認しやすくするため、表示最大濃度を変更して示す。同様に上記②および③の条件下における計算を行い、Fig. 4-23～Fig. 4-28 に条件②、Fig. 4-29～Fig. 4-34 に条件③での計算結果を示す。PFOS は表層水を拡散し、また海底に向かって沈下していく様子が確認された。第二章で明らかになったように、PFOS は生分解を受けないことから、環境水中に暴露された PFOS は表層水を拡散しながら海底に蓄積していき、長期間にわたって残留すると考えられる。



春季

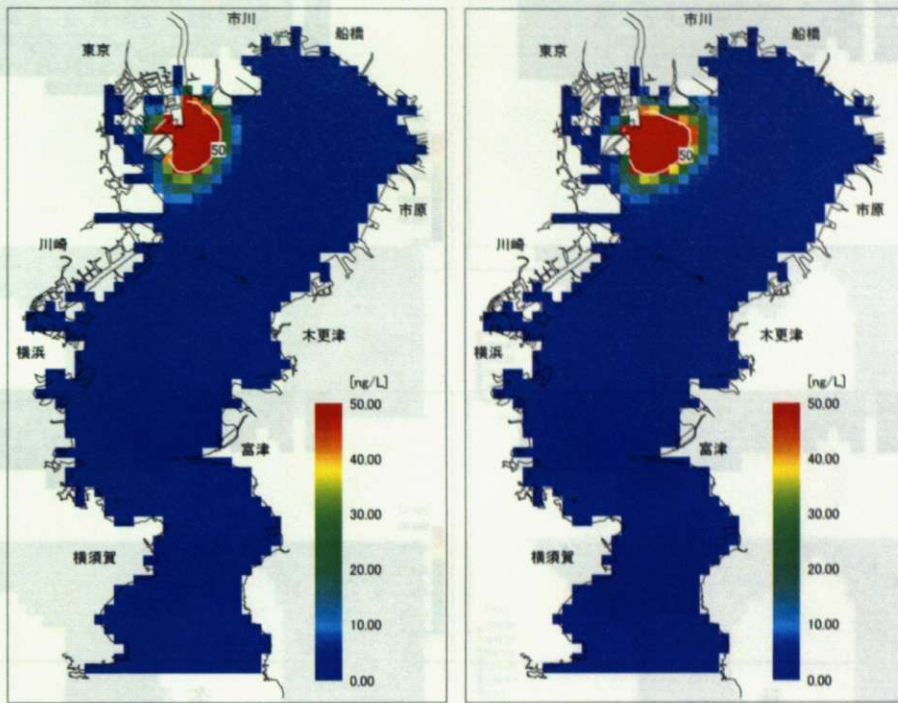
夏季



秋季

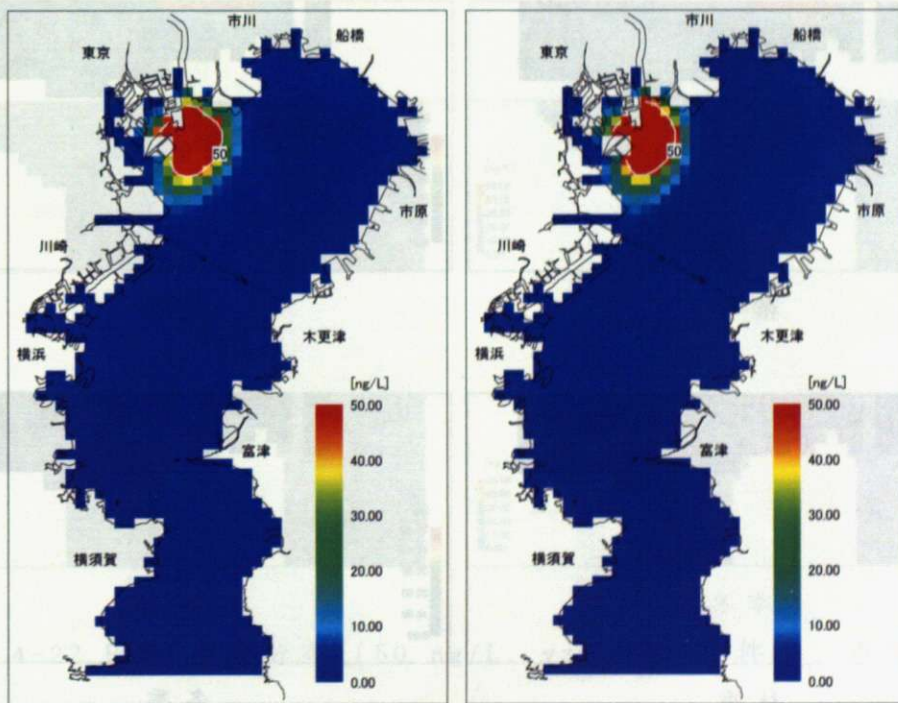
冬季

Fig. 4-17 PFOS 濃度分布 (500 ng/L、xy 断面、条件①、東京湾)



春季

夏季



秋季

冬季

Fig. 4-18 PFOS 濃度分布 (50 ng/L、xy 断面、条件①、東京湾)

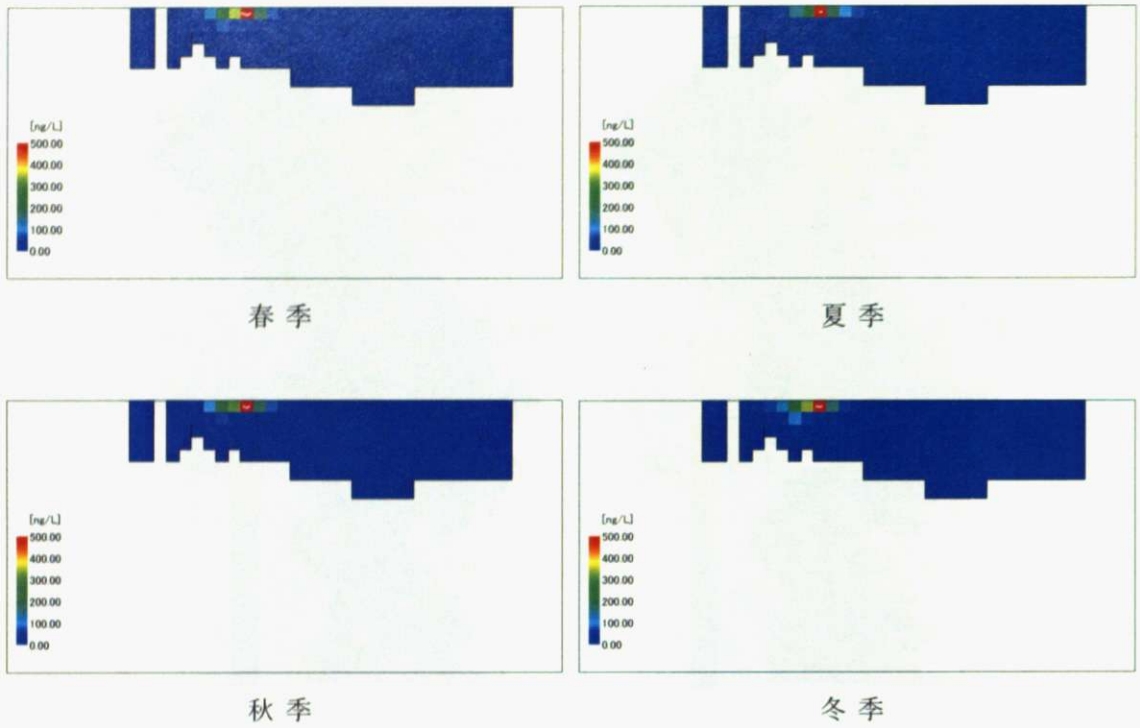


Fig. 4-19 PFOS 濃度分布 (500 ng/L、xz 断面、条件①、東京湾)

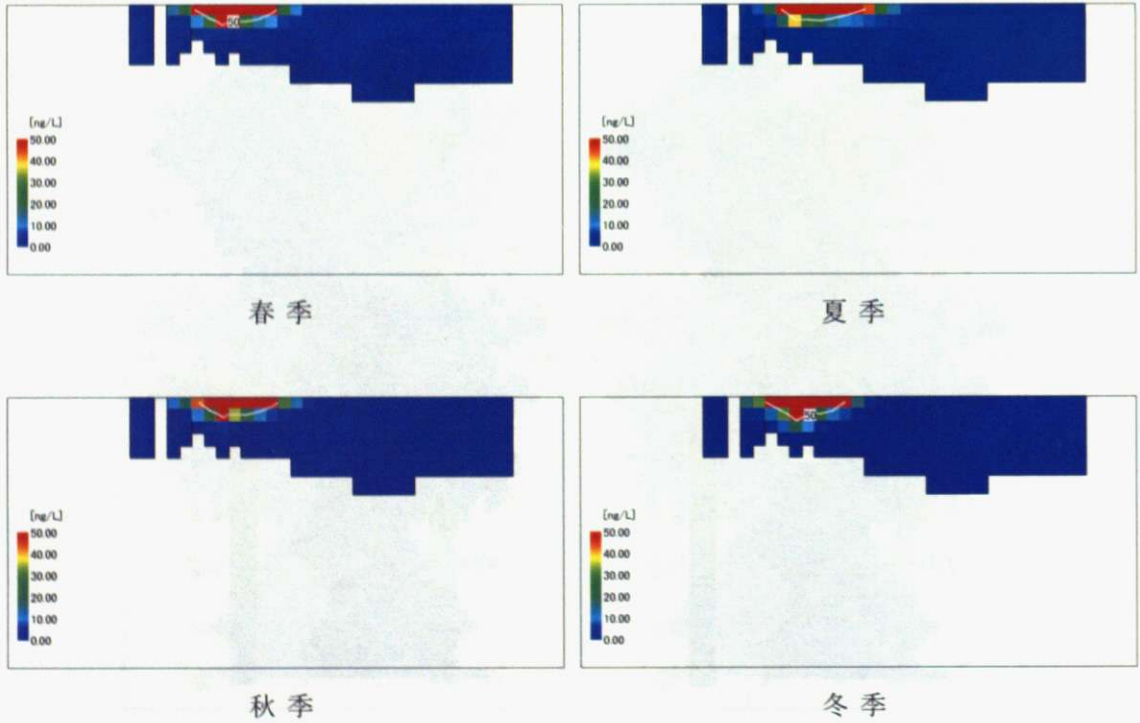


Fig. 4-20 PFOS 濃度分布 (50 ng/L、xz 断面、条件①、東京湾)

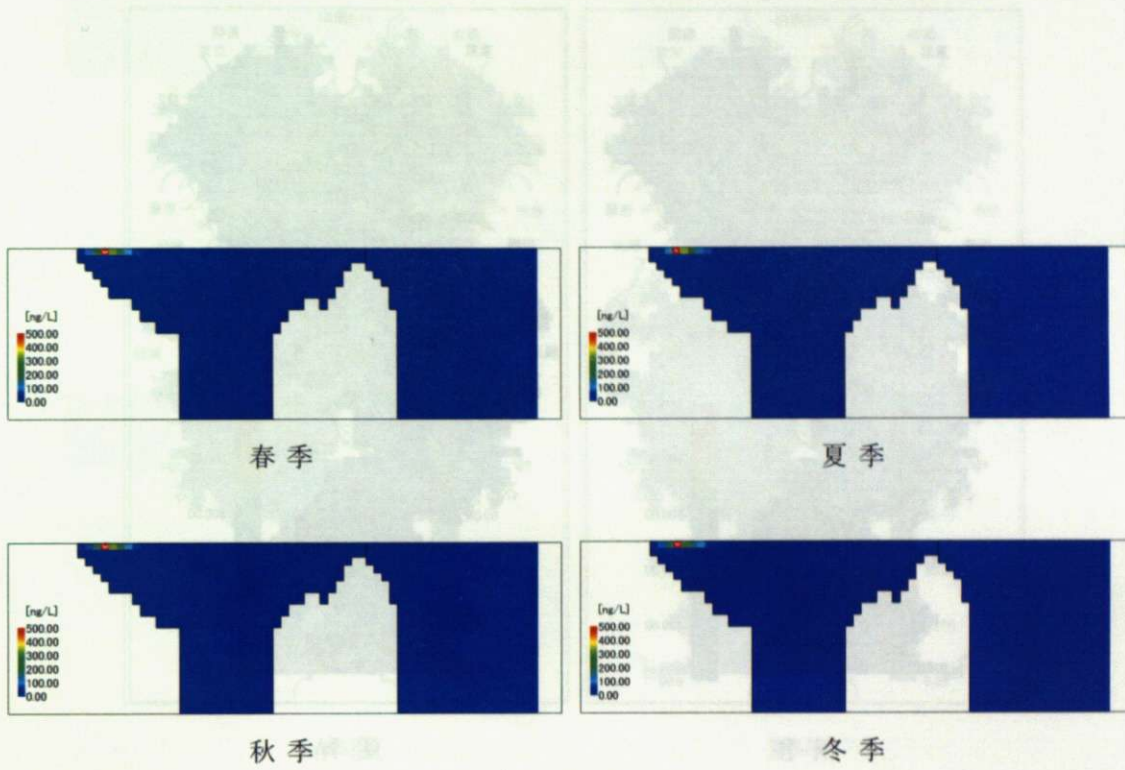


Fig. 4-21 PFOS 濃度分布 (500 ng/L、yz 断面、条件①、東京湾)

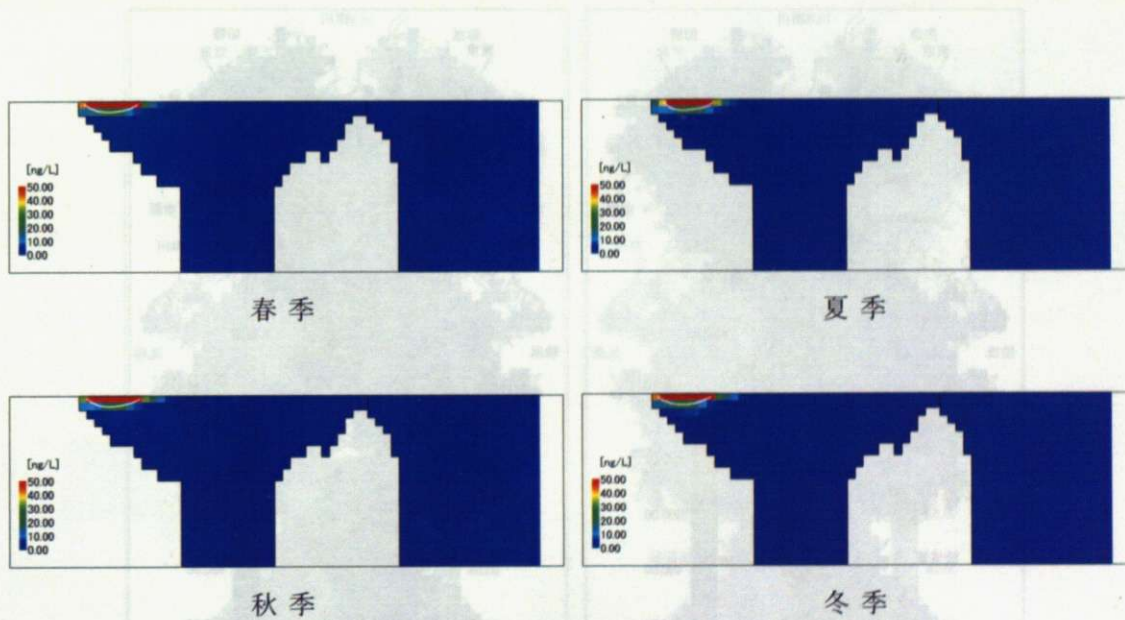
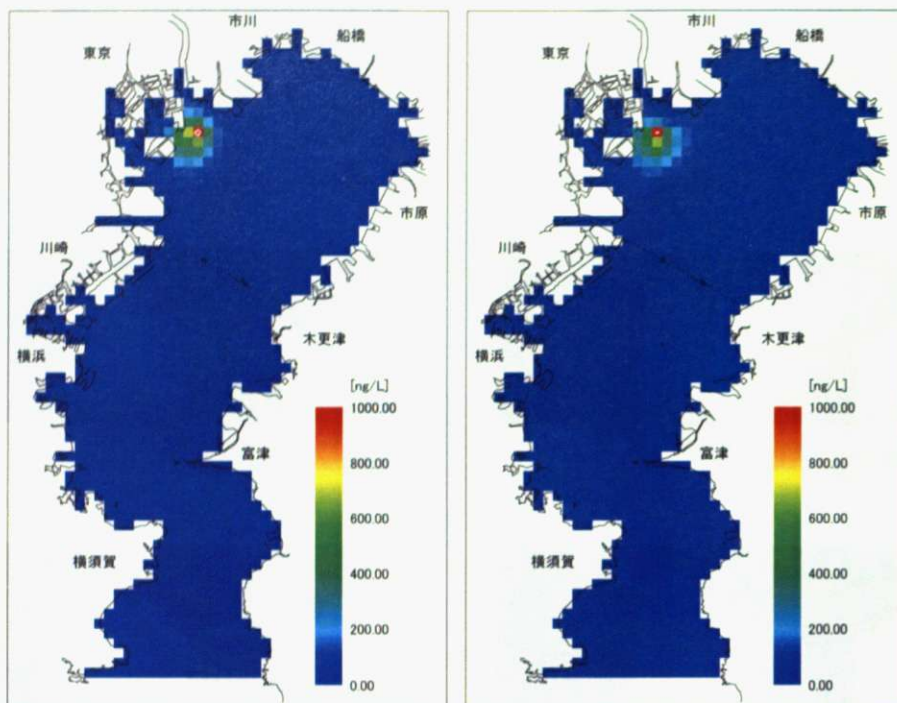
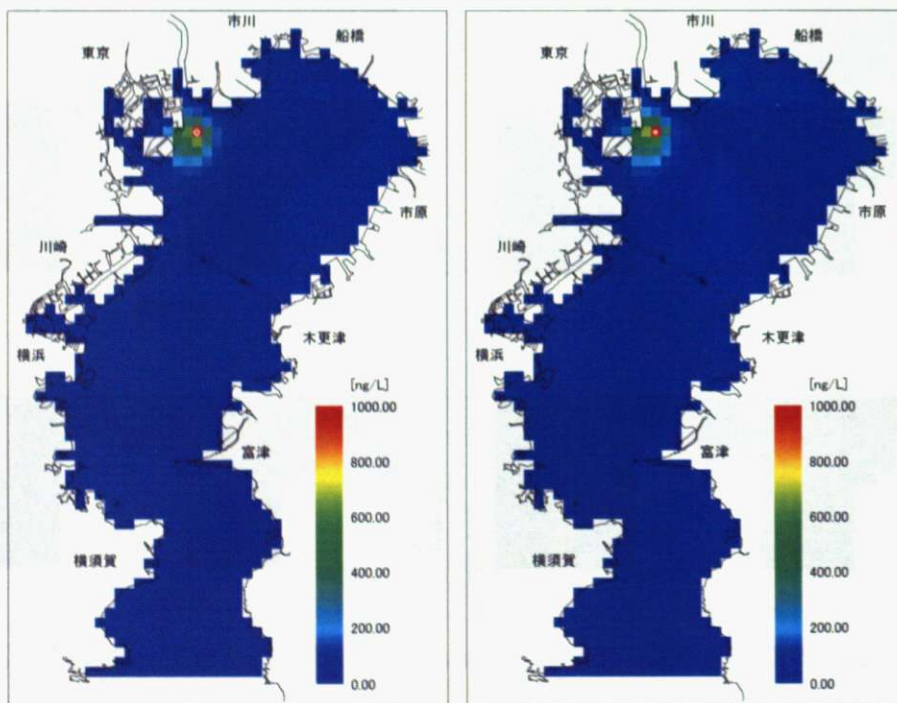


Fig. 4-22 PFOS 濃度分布 (50 ng/L、yz 断面、条件①、東京湾)



春季

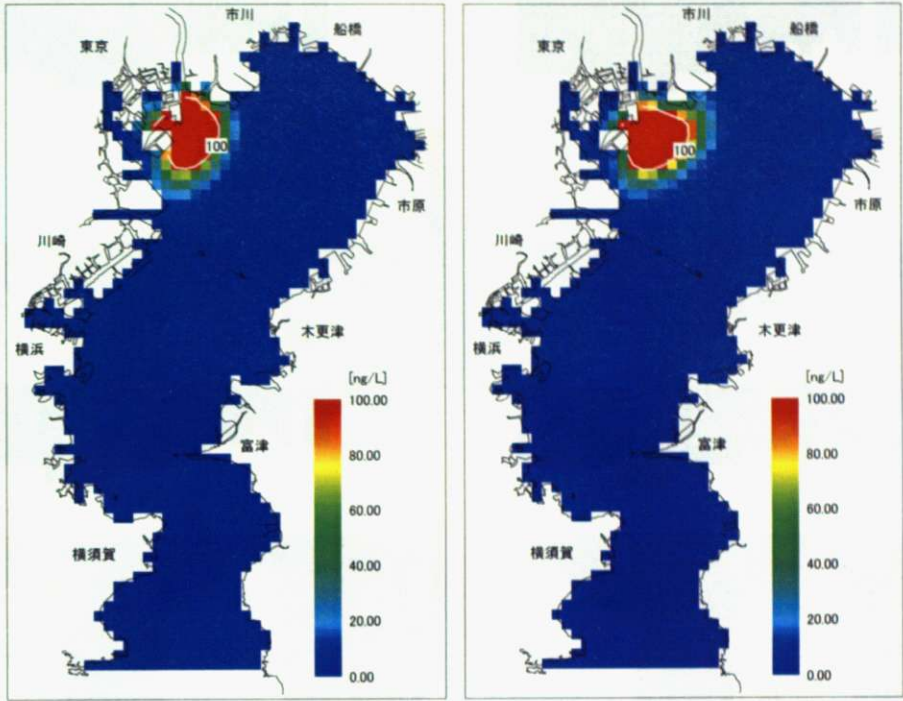
夏季



秋季

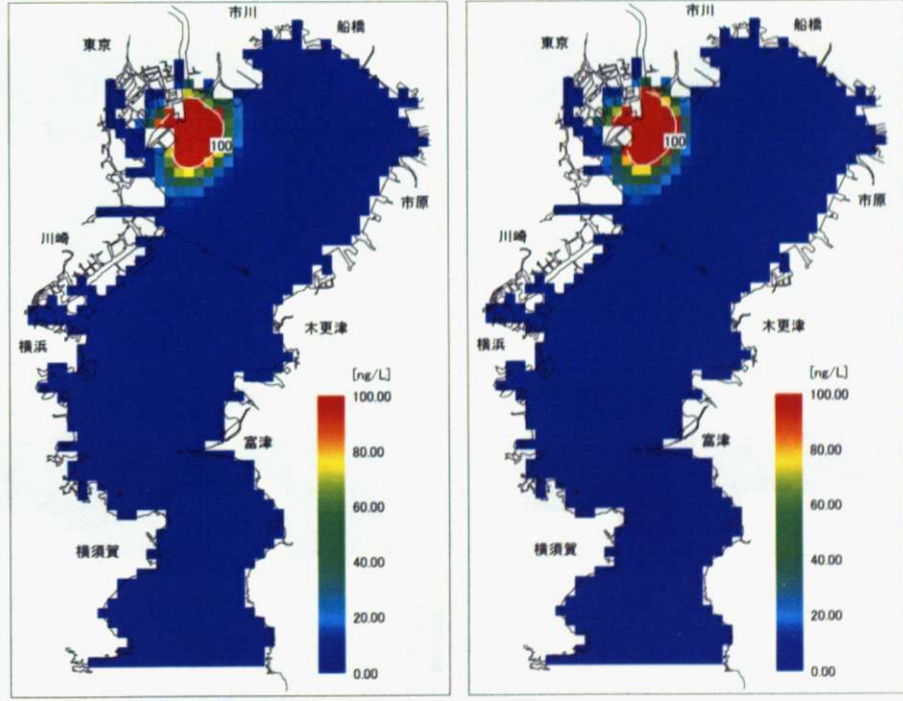
冬季

Fig. 4-23 PFOS 濃度分布 (1000 ng/L、xy 断面、条件②、東京湾)



春季

夏季



秋季

冬季

Fig. 4-24 PFOS 濃度分布 (100 ng/L、xy 断面、条件②、東京湾)

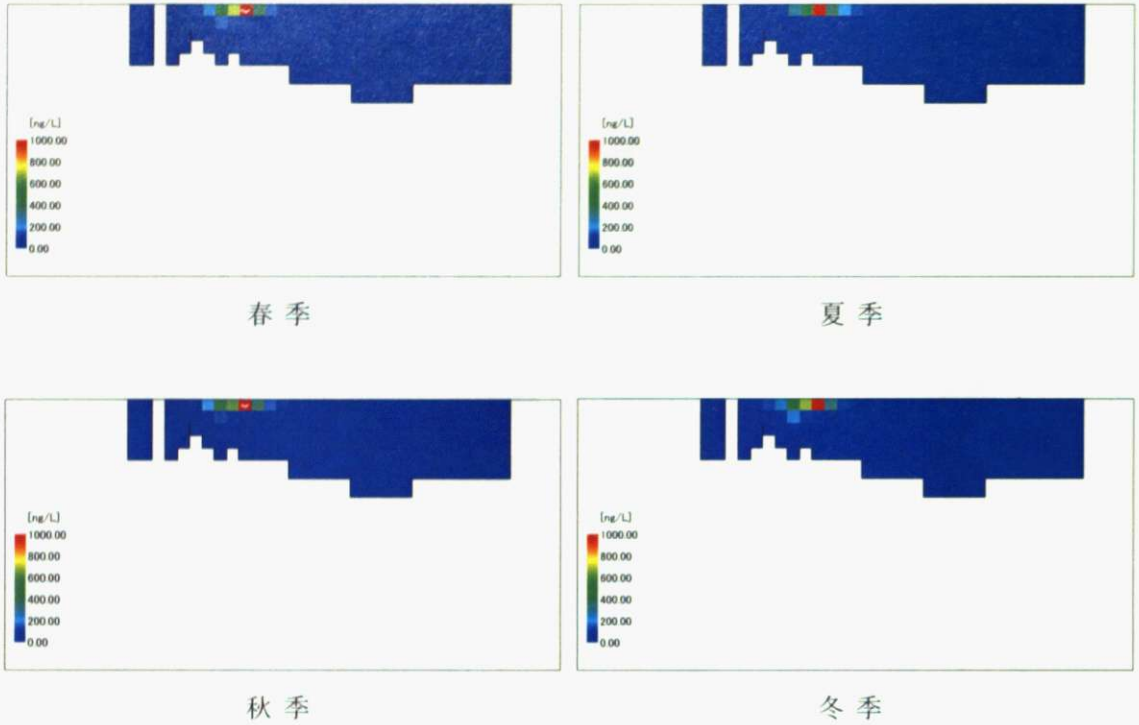


Fig. 4-25 PFOS 濃度分布 (1000 ng/L、xz 断面、条件②、東京湾)

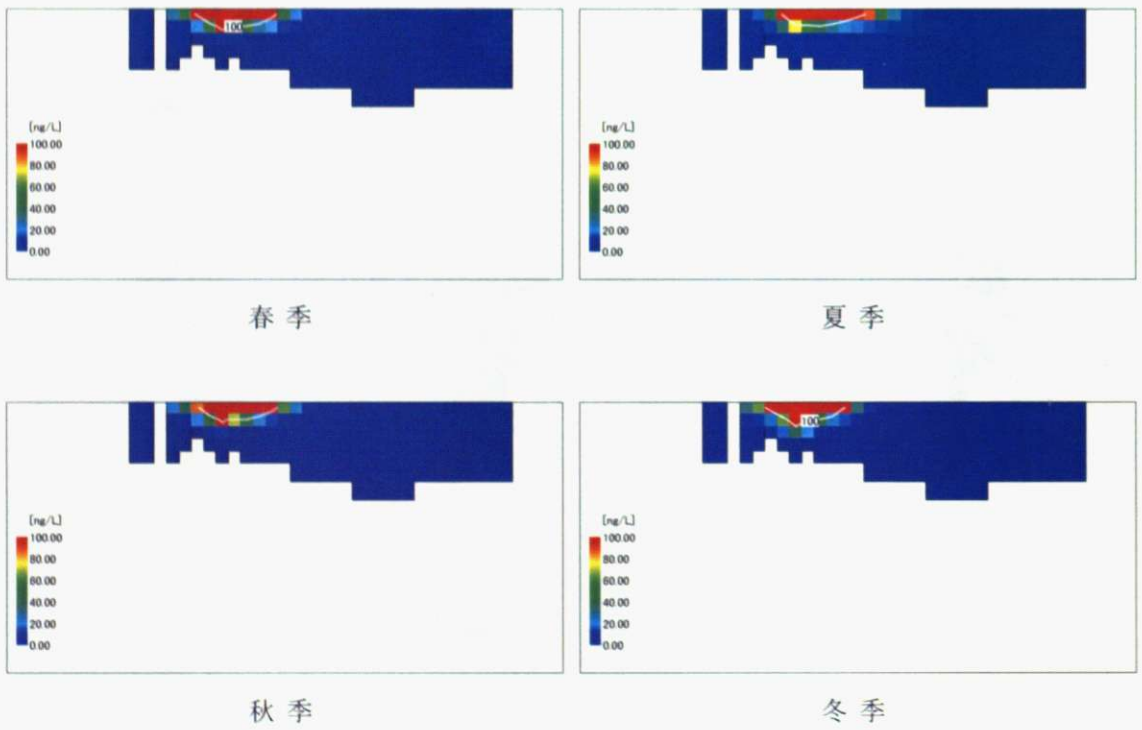


Fig. 4-26 PFOS 濃度分布 (100 ng/L、xz 断面、条件②、東京湾)

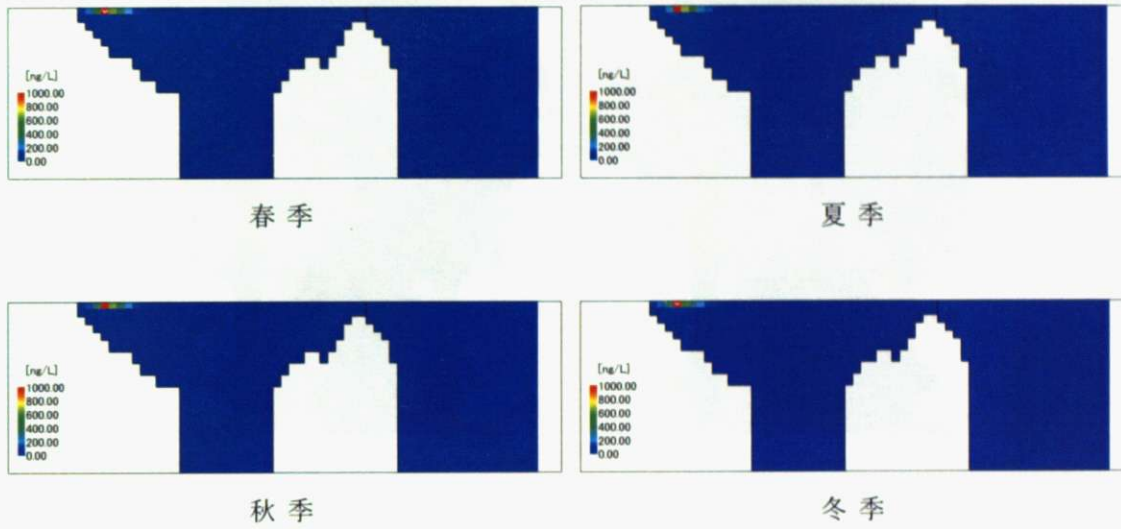


Fig. 4-27 PFOS 濃度分布 (1000 ng/L、yz 断面、条件②、東京湾)

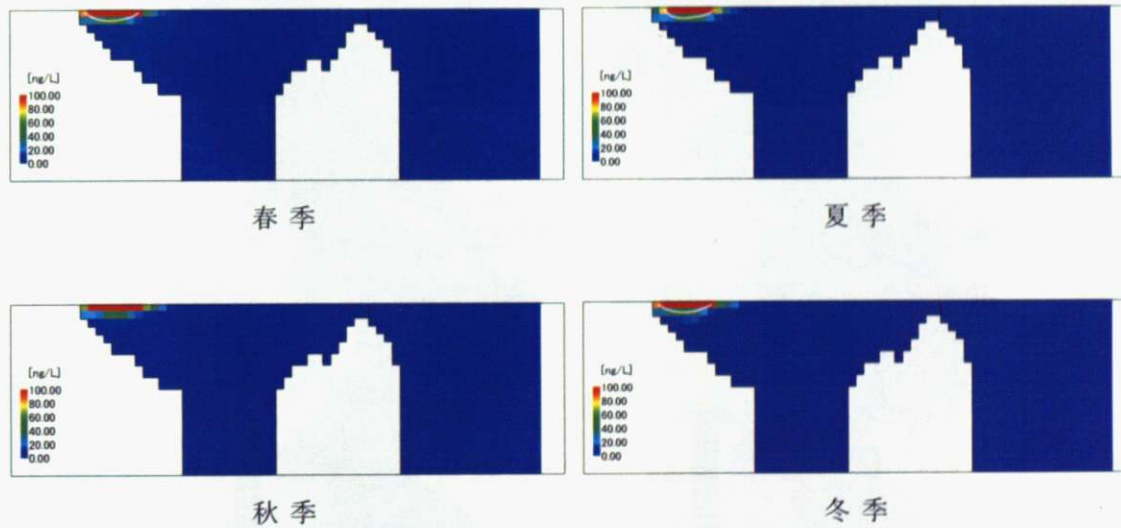


Fig. 4-28 PFOS 濃度分布 (100 ng/L、yz 断面、条件②、東京湾)

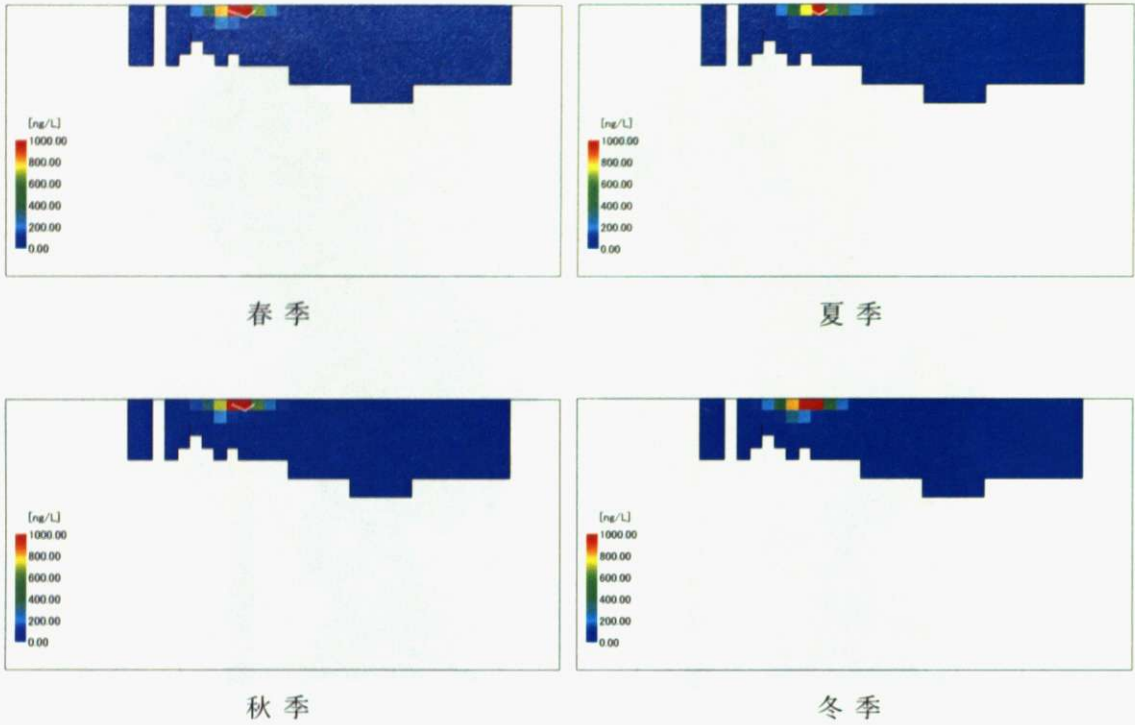


Fig. 4-31 PFOS 濃度分布 (1000 ng/L、xz 断面、条件③、東京湾)

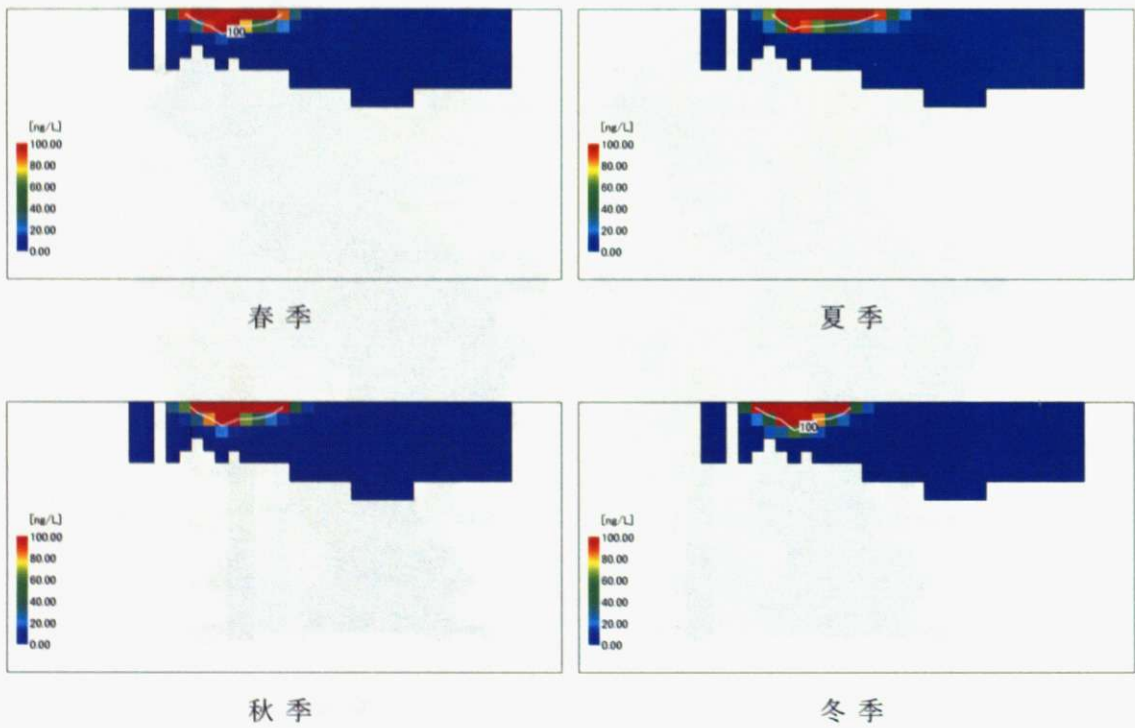


Fig. 4-32 PFOS 濃度分布 (100 ng/L、xz 断面、条件③、東京湾)

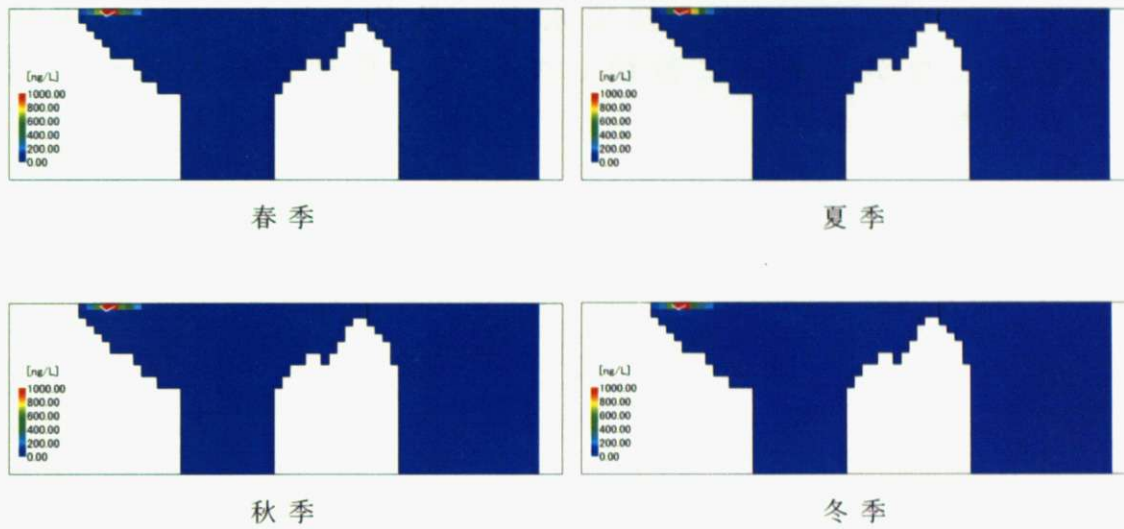


Fig. 4-33 PFOS 濃度分布 (1000 ng/L、yz 断面、条件③、東京湾)

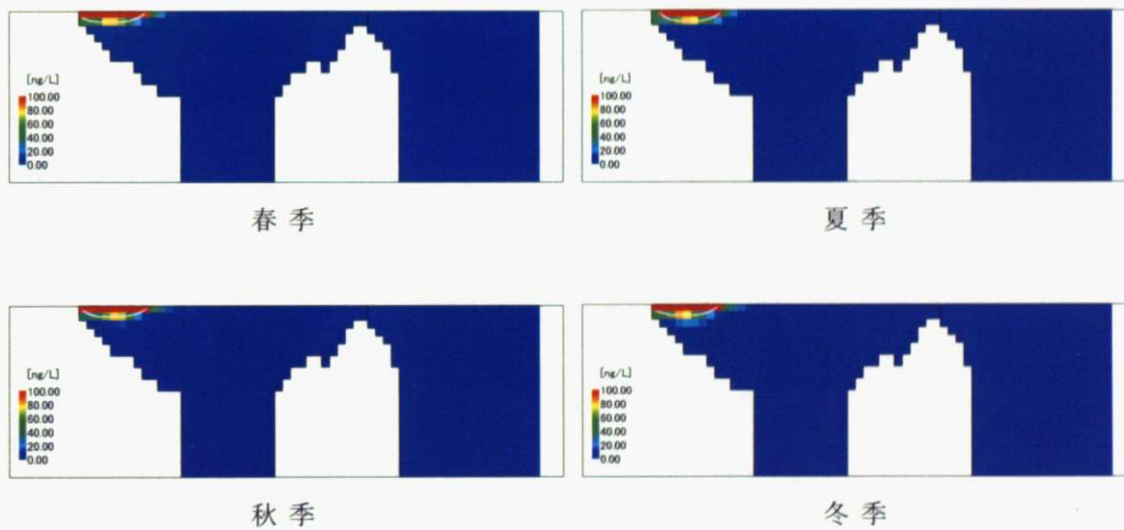
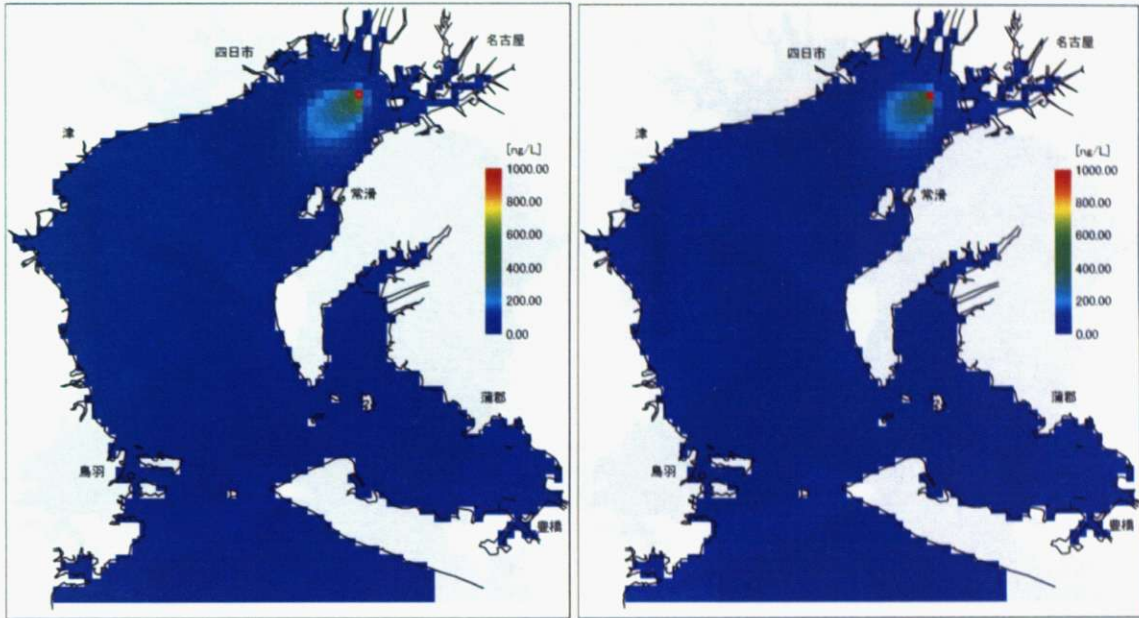


Fig. 4-34 PFOS 濃度分布 (100 ng/L、yz 断面、条件③、東京湾)

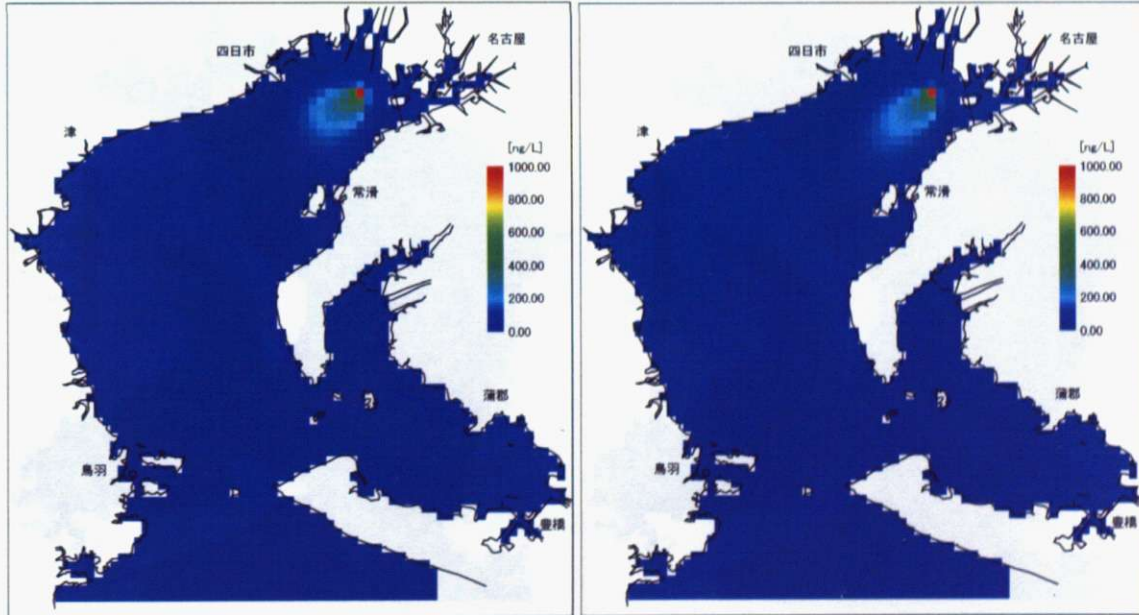
4.4.3.1.2 伊勢湾

Fig. 4-35～Fig. 4-40 に条件②における PFOS 溶存濃度を示す。同様に挙動をより確認しやすくするため、表示最大濃度を変更して PFOS 溶存濃度を示す。東京湾での挙動と同様に PFOS は表層水を拡散し、また海底に向かって沈下していく様子が確認された。第二章で明らかになったように、PFOS は生分解を受けないことから、環境水中に暴露された PFOS は表層水を拡散しながら海底に蓄積していき、長期間にわたって残留すると考えられる。



春季

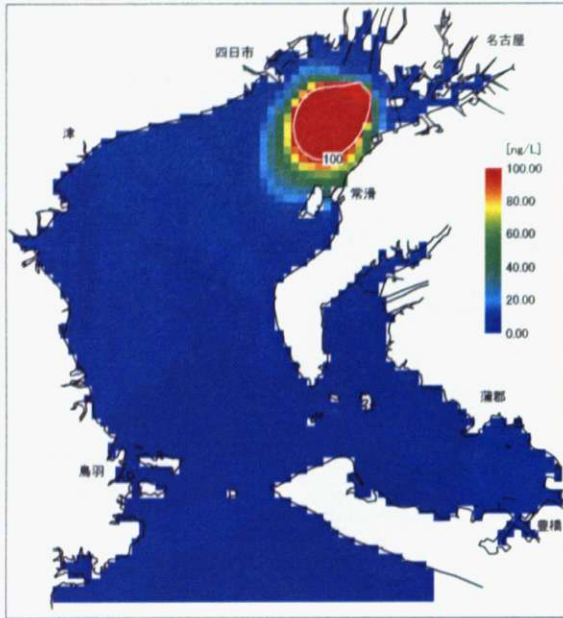
夏季



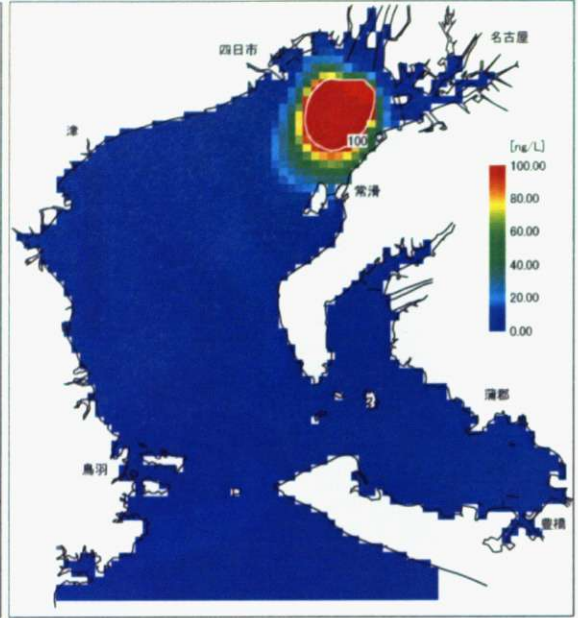
秋季

冬季

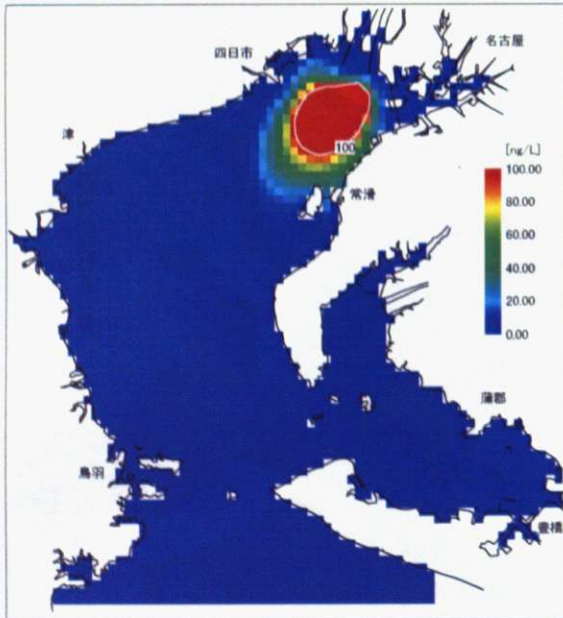
Fig. 4-35 PFOS 濃度分布 (1000 ng/L、xy 断面、条件②、伊勢湾)



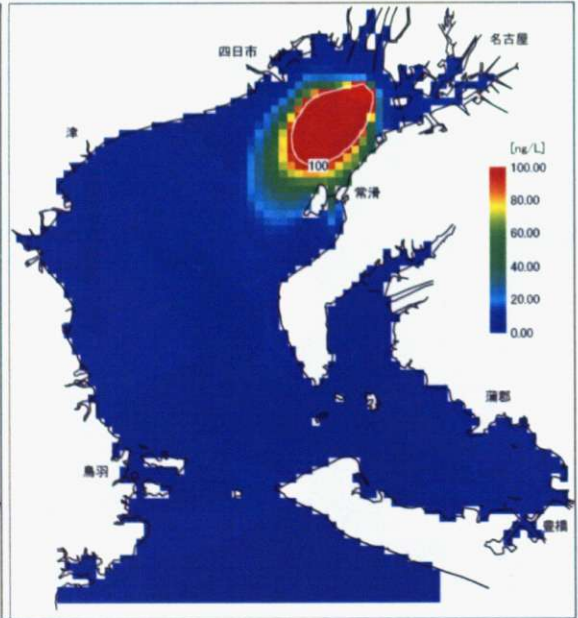
春季



夏季



秋季



冬季

Fig. 4-36 PFOS 濃度分布 (100 ng/L、xy 断面、条件②、伊勢湾)

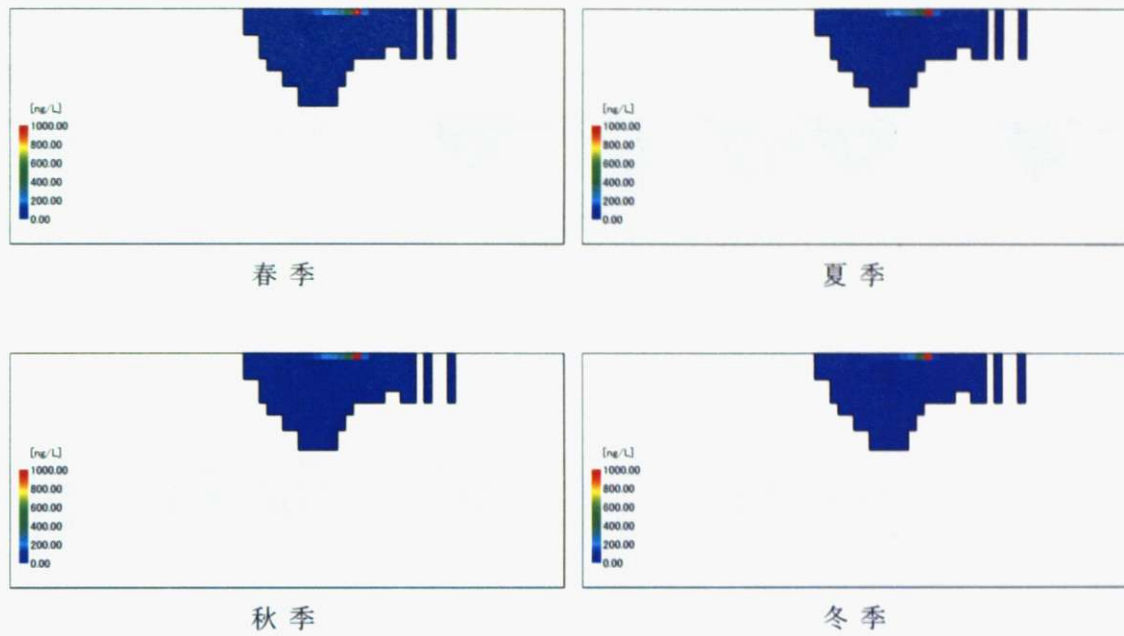


Fig. 4-37 PFOS 濃度分布 (1000 ng/L、xz 断面、条件②、伊勢湾)

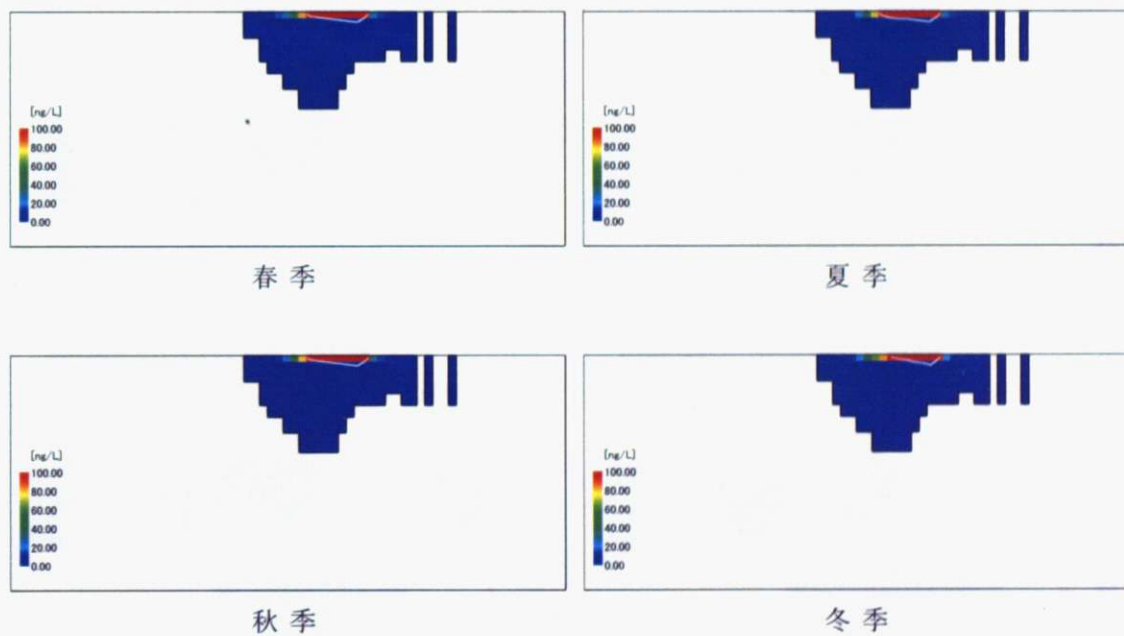


Fig. 4-38 PFOS 濃度分布 (100 ng/L、xz 断面、条件②、伊勢湾)

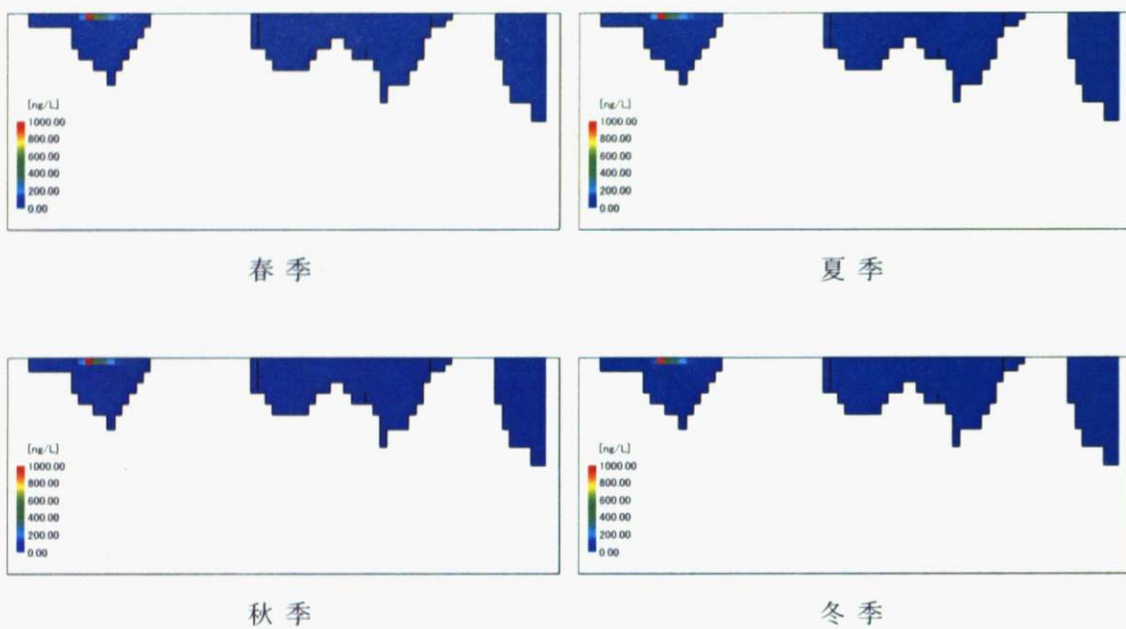


Fig. 4-39 PFOS 濃度分布 (1000 ng/L、yz 断面、条件②、伊勢湾)

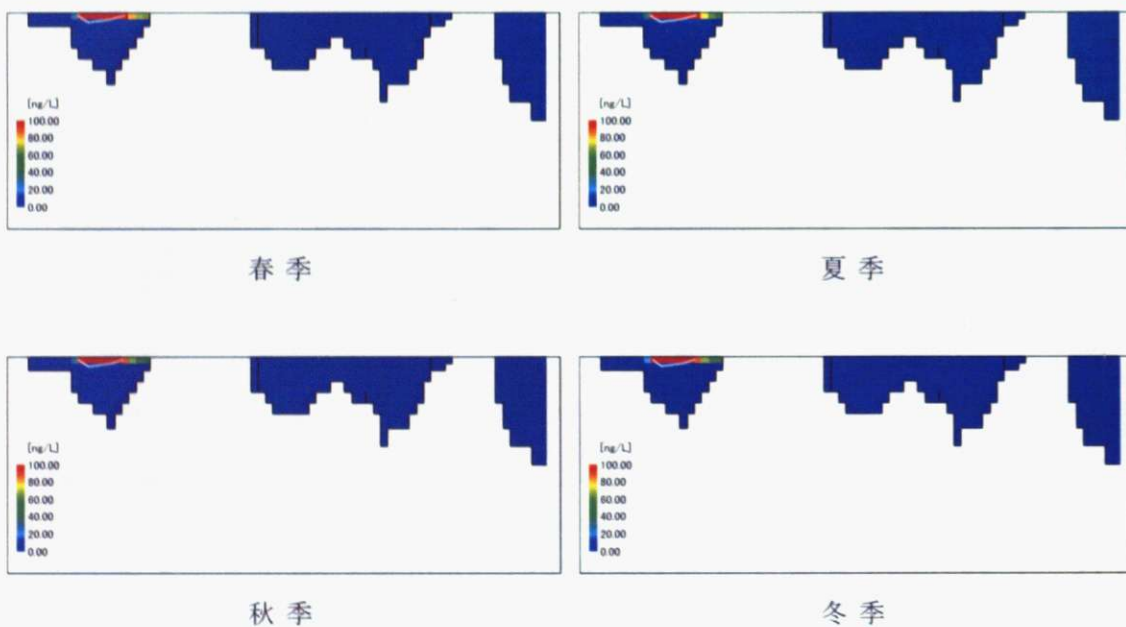


Fig. 4-40 PFOS 濃度分布 (100 ng/L、yz 断面、条件②、伊勢湾)

4.4.3.1.3 大阪湾

Fig. 4-41～Fig. 4-46 に条件②における PFOS 溶存濃度を示す。同様に挙動をより確認しやすくするため、表示最大濃度を変更して PFOS 溶存濃度を示す。東京湾での挙動と同様に PFOS は表層水を拡散し、また海底に向かって沈下していく様子が確認された。第二章で明らかになったように、PFOS は生分解を受けないことから、環境水中に暴露された PFOS は表層水を拡散しながら海底に蓄積していき、長期間にわたって残留すると考えられる。

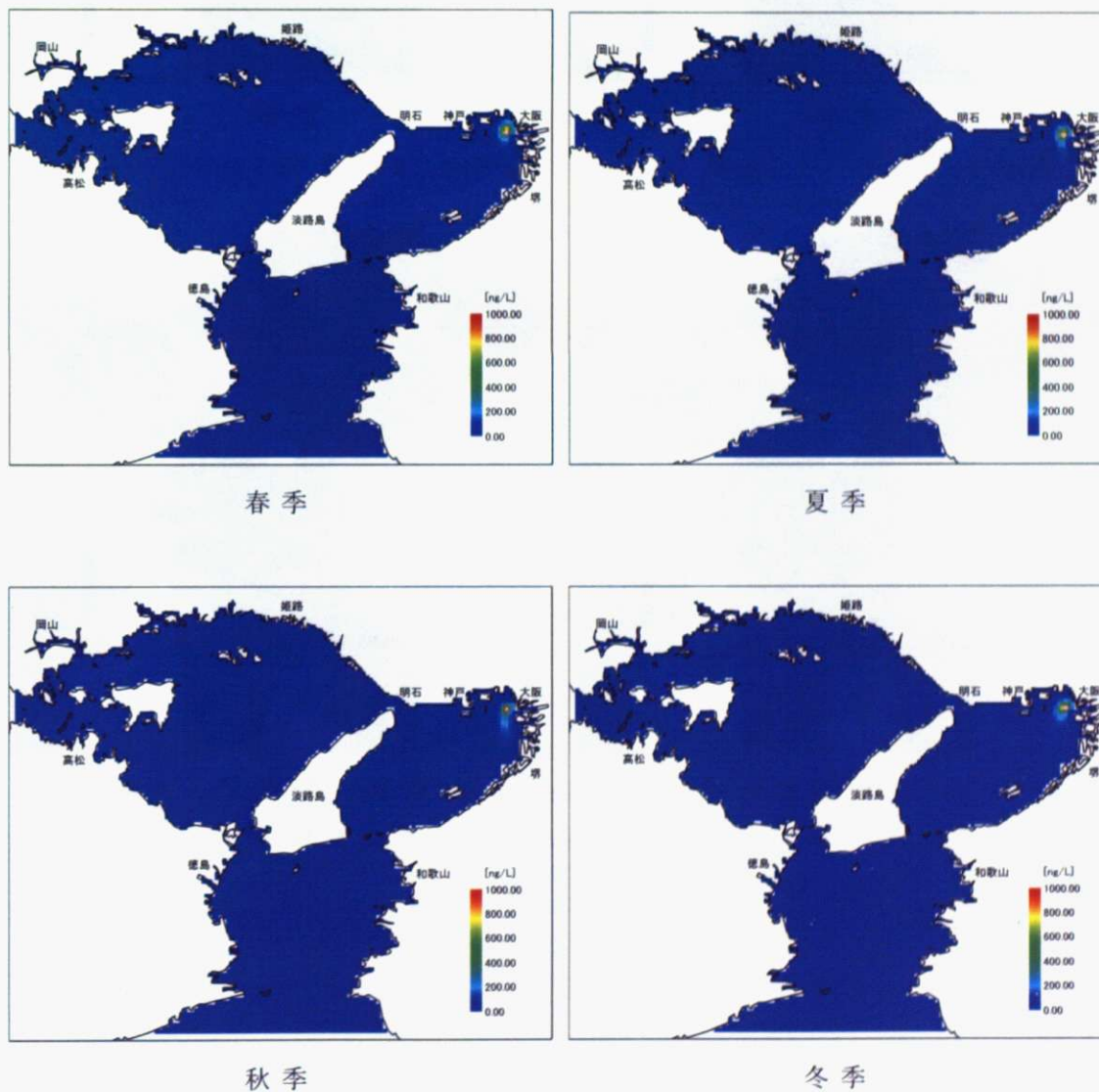


Fig. 4-40 PFOS 濃度分布 (1000 ng/L、xy 断面、条件②、大阪湾)

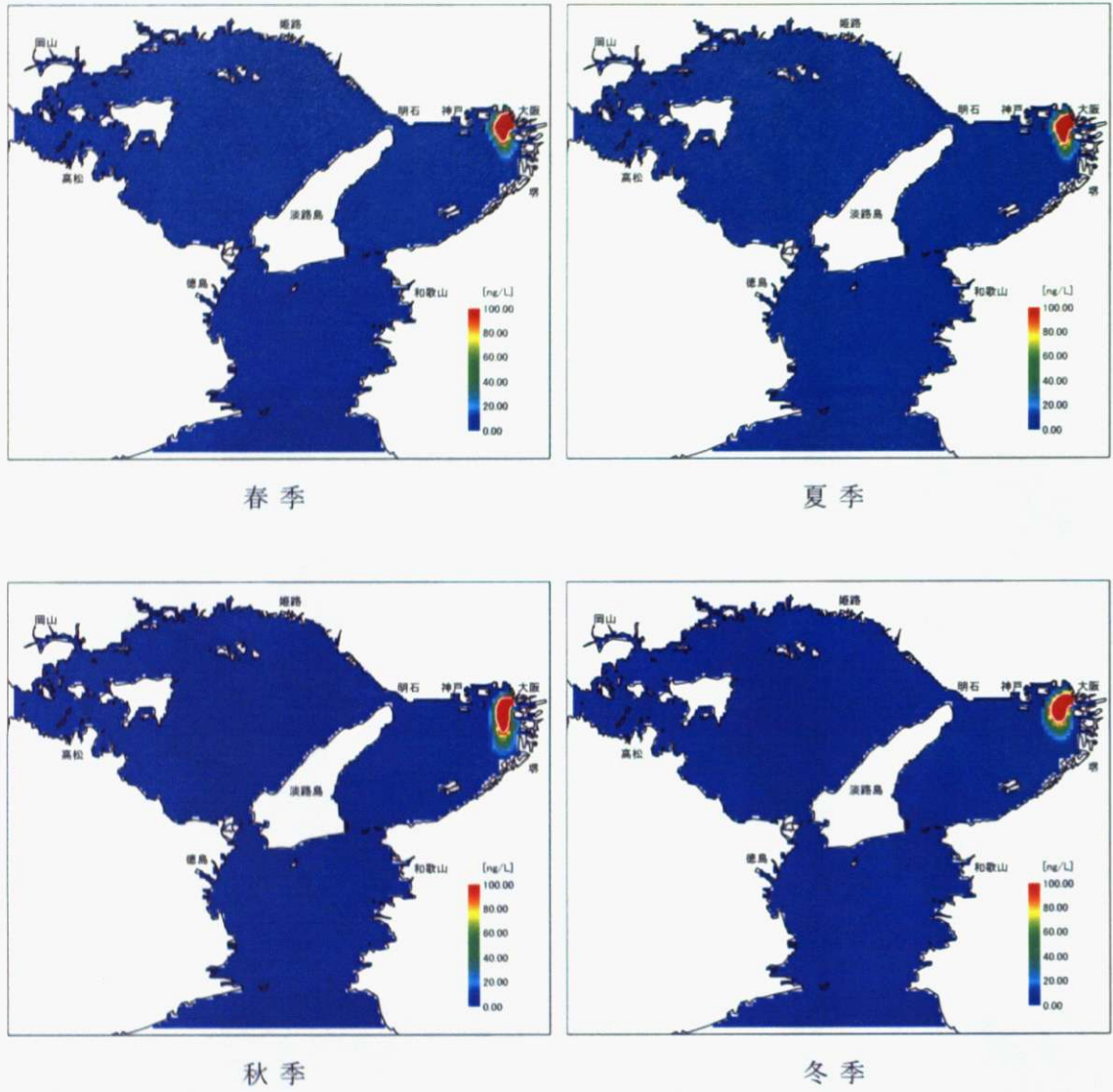


Fig. 4-41 PFOS 濃度分布 (100 ng/L、xy 断面、条件②、大阪湾)

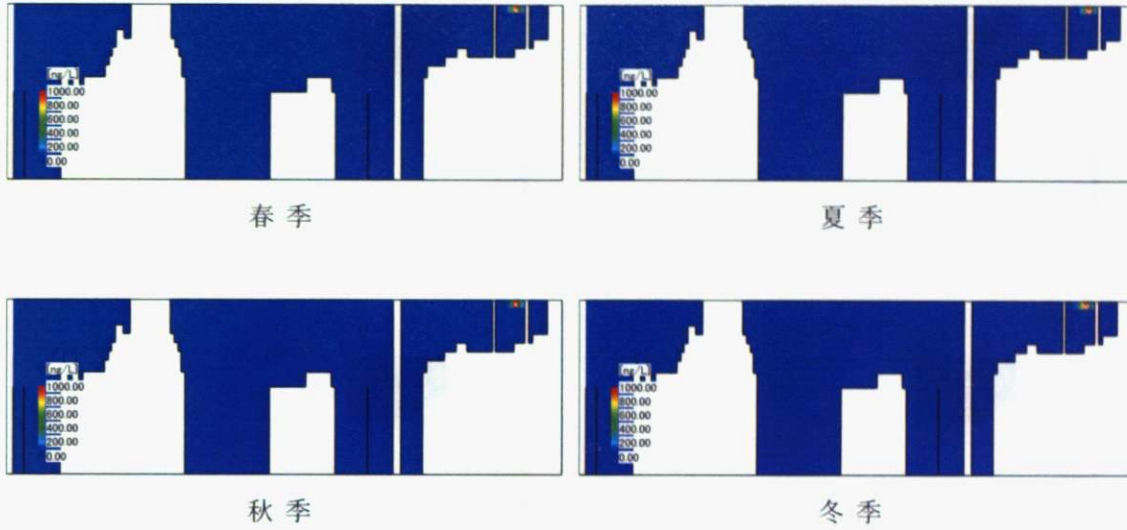


Fig. 4-42 PFOS 濃度分布 (1000 ng/L、xz 断面、条件②、大阪湾)

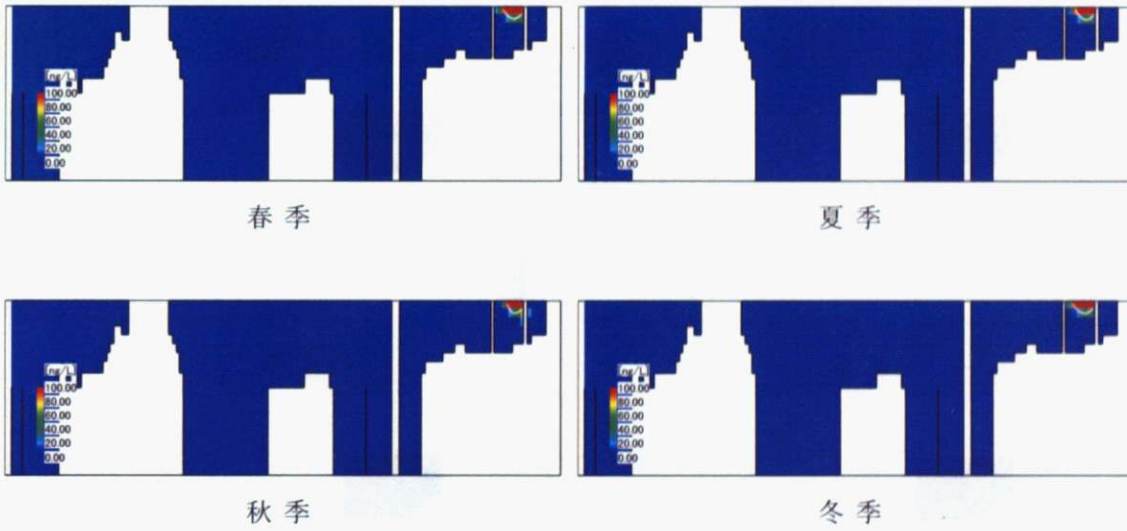


Fig. 4-43 PFOS 濃度分布 (100 ng/L、xz 断面、条件②、大阪湾)

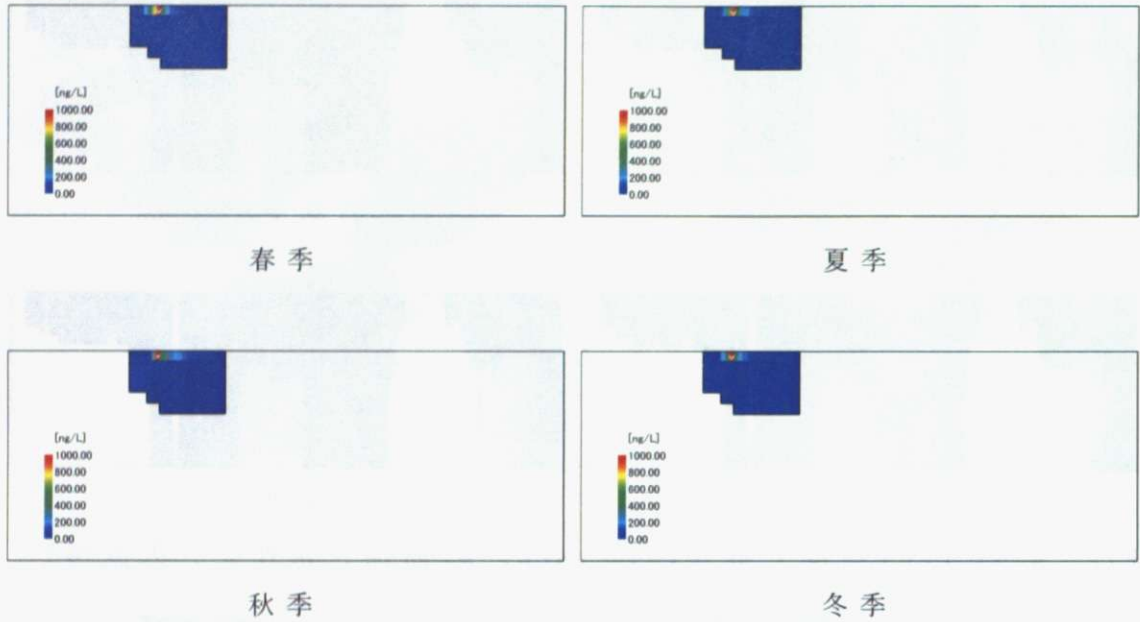


Fig. 4-44 PFOS 濃度分布 (1000 ng/L、yz 断面、条件②、大阪湾)

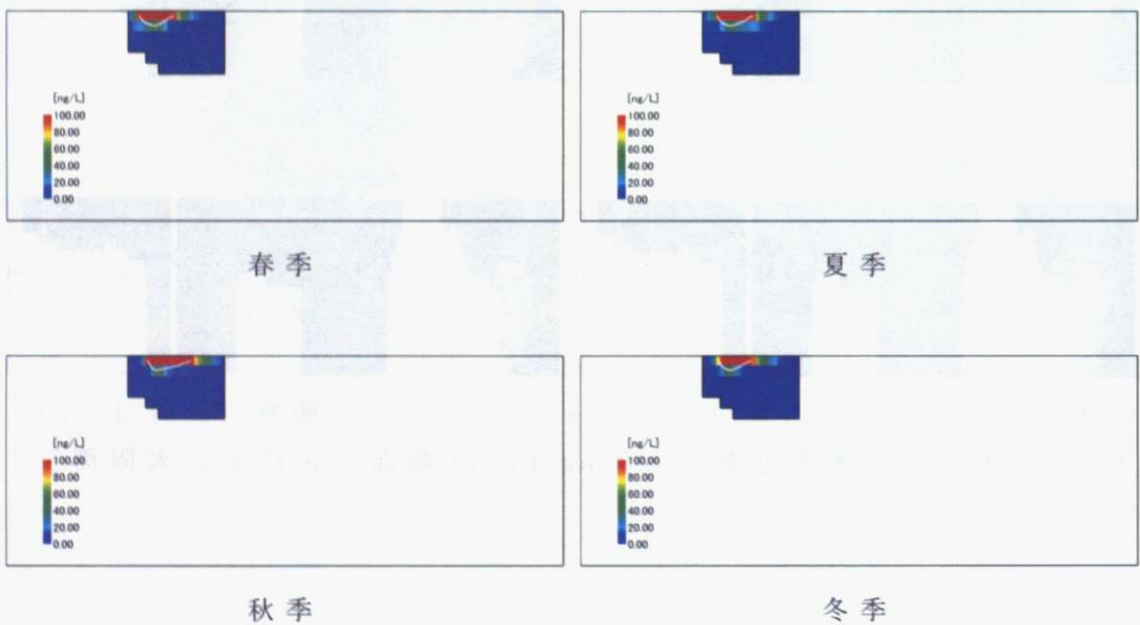
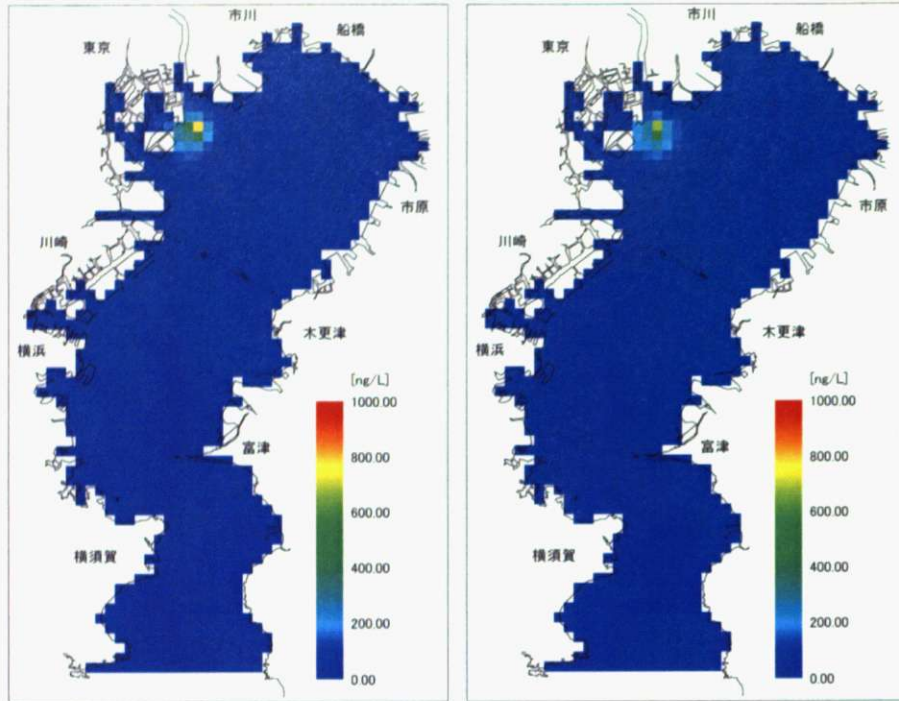


Fig. 4-45 PFOS 濃度分布 (100 ng/L、yz 断面、条件②、大阪湾)

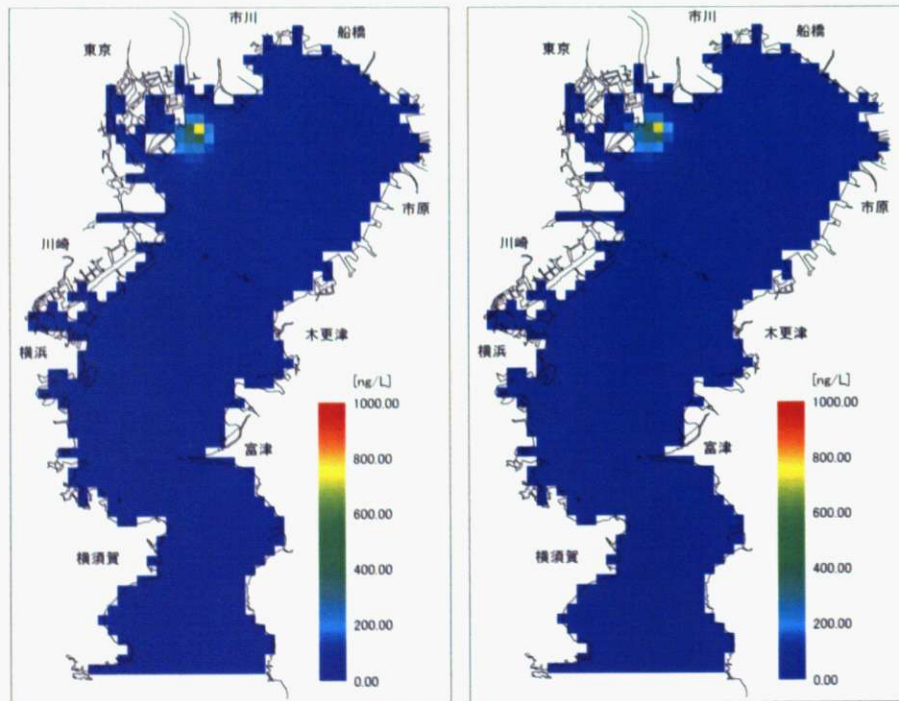
4.4.3.2 LAS

Fig. 4-46～Fig. 4-51 に条件②における LAS 濃度分布を示す。LAS は生分解を受けやすい界面活性剤の一つである。これらの結果から、PFOS よりも濃度が低くなっているのは、PFOS は生分解を受けず、一方で LAS が生分解を受けやすいことの差であると考えられる。そのため、本シミュレーションは生分解による化学物質の分解を十分に反映していると考えられる。



春季

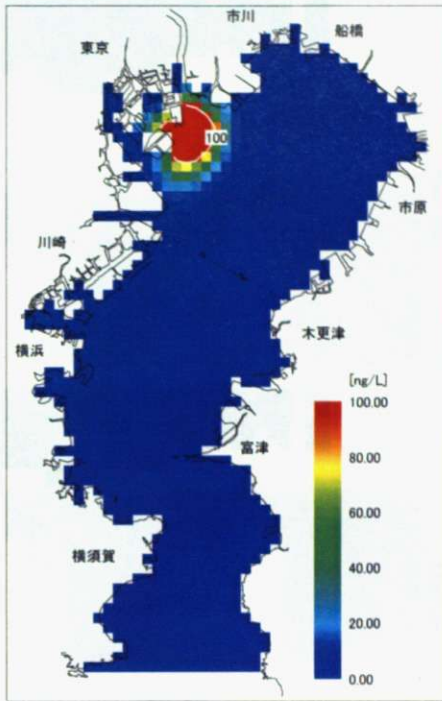
夏季



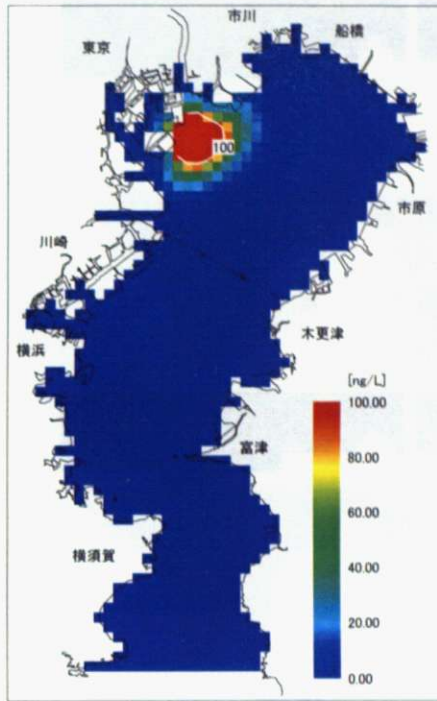
秋季

冬季

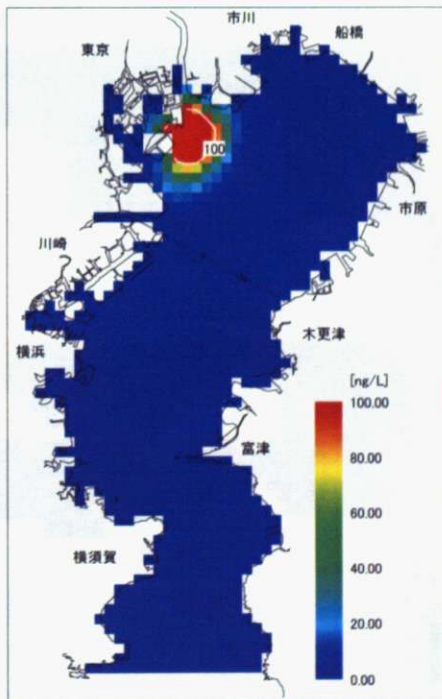
Fig. 4-46 LAS 濃度分布 (1000 ng/L、xy 断面、条件②、東京湾)



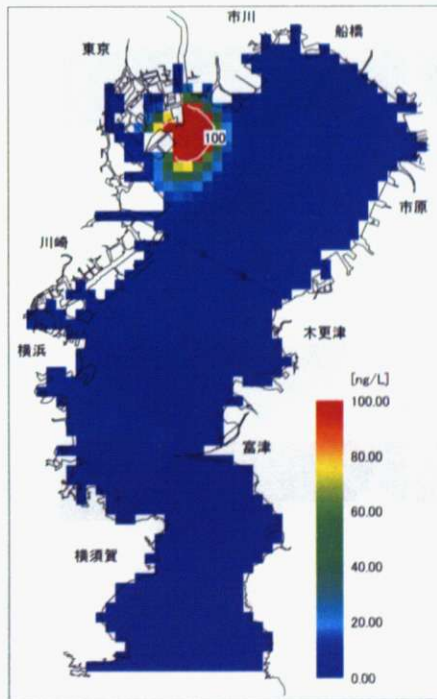
春季



冬季



秋季



冬季

Fig. 4-47 LAS 濃度分布 (100 ng/L、xy 断面、条件②、東京湾)

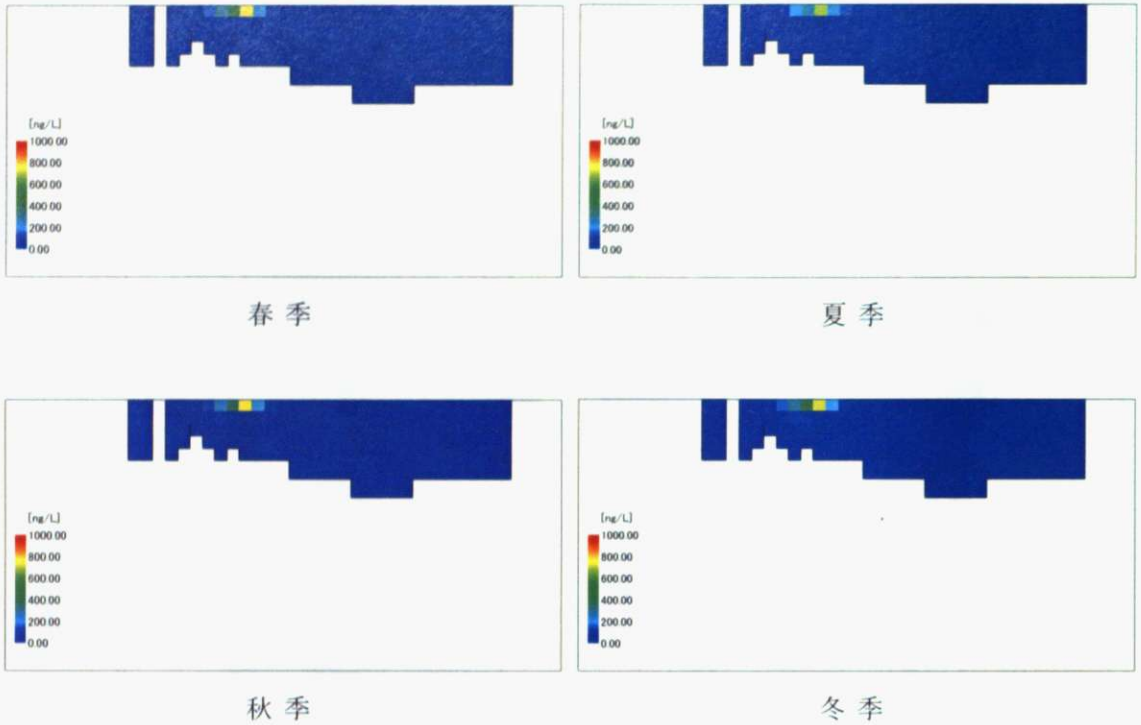


Fig. 4-47 LAS 濃度分布 (1000 ng/L、xz 断面、条件②、東京湾)

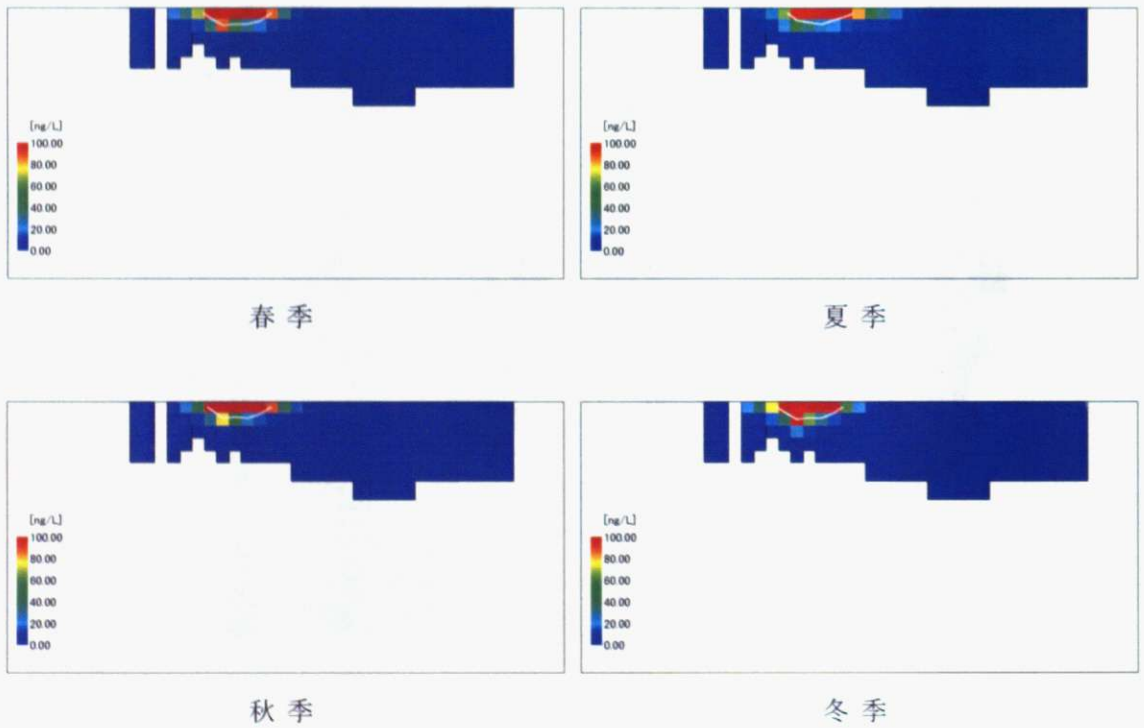


Fig. 4-48 LAS 濃度分布 (100 ng/L、xz 断面、条件②、東京湾)

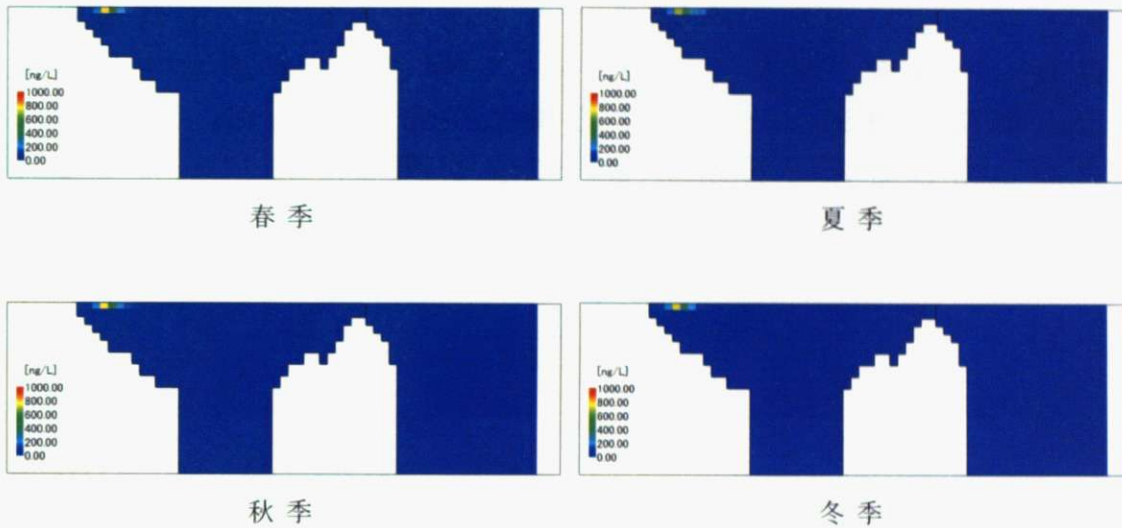


Fig. 4-49 LAS 濃度分布 (1000 ng/L、yz 断面、条件②、東京湾)

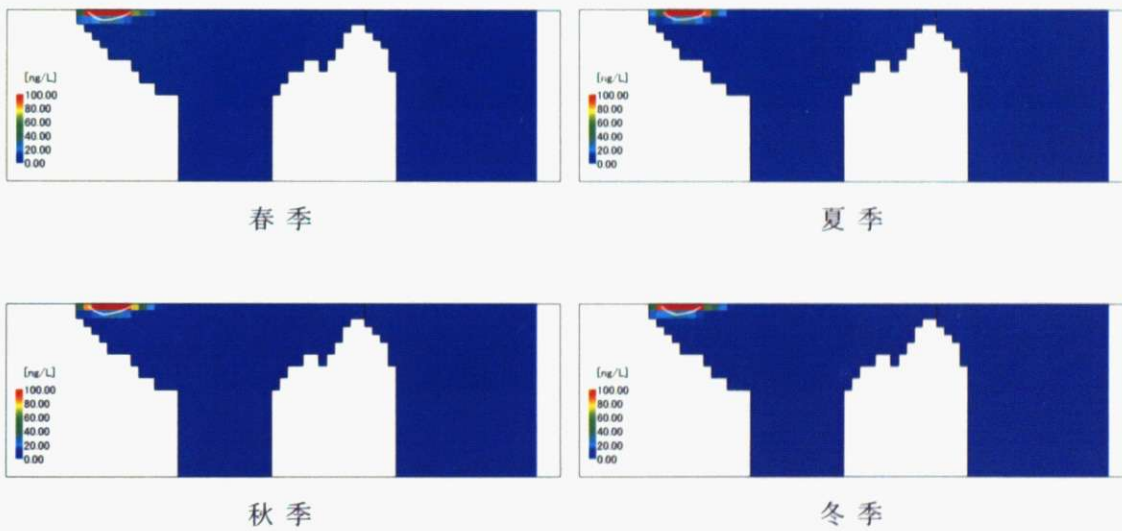


Fig. 4-50 LAS 濃度分布 (100 ng/L、yz 断面、条件②、東京湾)

4.5 環境内運命の検討

フッ素系界面活性剤を始めとする過フッ素化合物は高温に曝されることによって PFOS および PFOA へと分解され、粉じん状となり大気中へ放出・拡散し、そして最終的に大部分が地表面および海面へと沈降すると考えられる。また海洋へと漏洩した場合、素早く PFOS へと分解され、表面水中を拡散すると同時に海底へと沈降する様子が確認された。PFOS は第二章からもほとんど分解しないことが明らかになっていることから、環境水中へ半永久的に残留し続けることが考えられる。

4.6 環境影響の検討

4.6.1 大気リスク評価

(独)製品評価技術基盤機構では化学物質の呼吸によるヒトへの暴露量は大気中の濃度と空気吸入量 ($20 \text{ m}^3 / \text{day}$) の積で表わせるとしている。また、PFOS の TDI は $0.083 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ とされていることから、体重が 50 kg のヒトの場合では呼吸による TDI は $4.15 \mu\text{g}/\text{day}$ であると算出される。なお、ここで体内に取り込まれた PFOS の吸収率は 100% としている^[12]。

ここでは前述した苫小牧市でのナフサタンク火災を例にとってリスク評価を行なった。苫小牧市の地図に堆積濃度の計算結果を重ねた図を Fig. 4-51~Fig. 4-53 に示す。図中の四角で囲った部分が苫小牧市の住宅地である。Table 4-9 に各条件での暴露面積 ($1.0 \text{ mg}/\text{m}^2$ 以上) と暴露人数を示す。暴露人数は暴露面積と苫小牧市の人口密度 ($308.43 \text{ 人}/\text{km}^2$) から算出した^[13]。なお地図は Yahoo!JAPAN より提供されているものを用いた。これより苫小牧市の住民 $1769 \sim 2314$ 人に対し堆積 PFOS 全てを吸引したとすると、少なくとも $1.0 \text{ mg}/\text{m}^3$ の PFOS が暴露された可能性が示唆された。ここで HQ (ハザード比) を計算すると 481.9 であった。しかし、PFOS の体重 50 kg のヒトへの LC50 (吸引) は約 125 g であること、呼吸による暴露は慢性ではなく一時的であることから健康へのリスクは極めて小さいと考えられる。



Fig. 4-51 暴露範圍 (Standard 条件)



Fig. 4-52 暴露範圍 (条件#5)



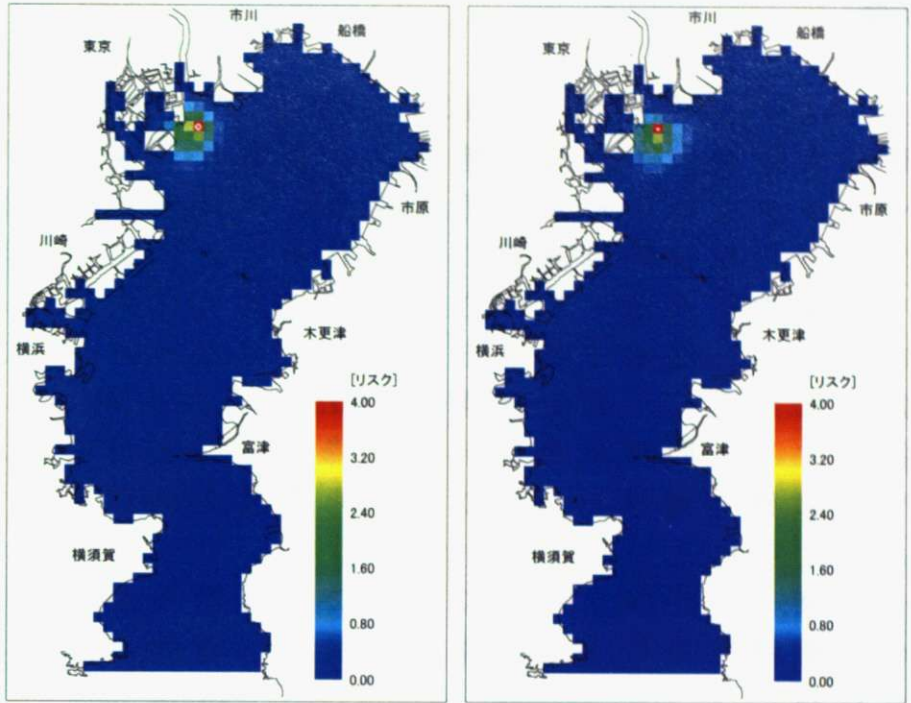
Fig. 4-53 暴露範囲（条件#6）

Table 4-9 各条件での推定暴露面積および暴露人口

	暴露面積 / km ²	暴露人口 / 人
条件①	5.74	1769
条件②	6.18	1905
条件③	7.50	2314

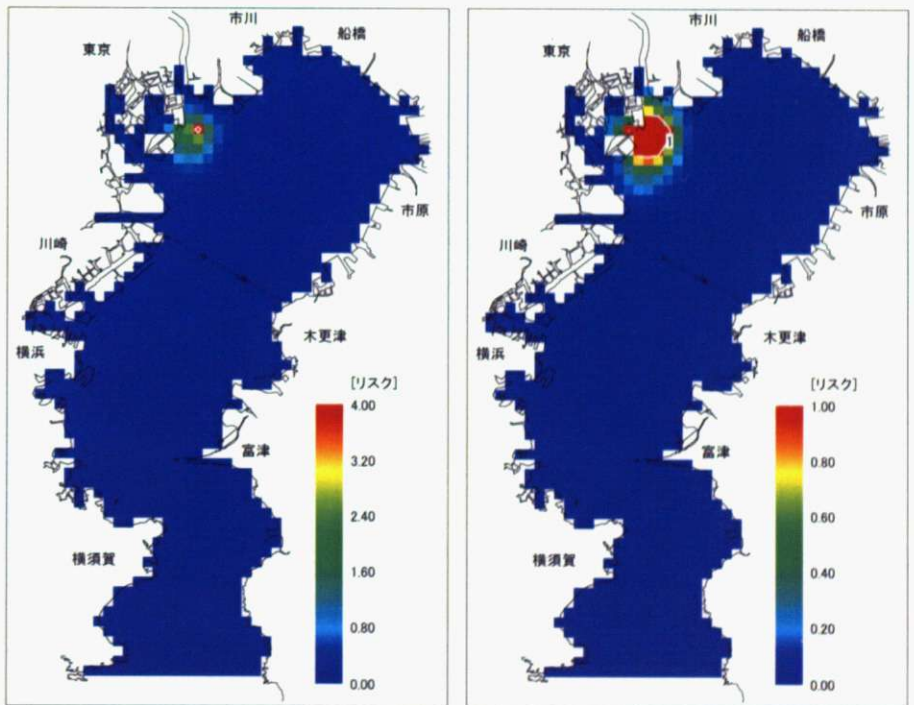
4.6.2 海洋リスク評価

沿岸生態リスク評価モデルでは同時にリスク評価を行なうことができる。ここでは MOE（暴露マージン）を採用しており、厚生労働省では MOE の逆数が 1.0 以上でリスクが高く対策が必要であるとしている。そこで東京湾における PFOS のリスク評価を行なった。Fig. 4-54～Fig. 4-55 に条件②におけるリスク評価の結果（xy 断面）を示す。リスクが 1.0 以上の範囲が広範囲に渡って広がっていることが確認された。また、リスクが 4.0 以上の範囲も確認された。しかし、排出が一時的であることから海洋への PFOS の暴露は環境や健康へ急激なリスクは低いと考えられる。



春季

夏季



秋季

冬季

Fig. 4-55 MOE 範囲 (MOE : 4.0、xy 断面、条件②、東京湾)

4.7 結論

PFOSの環境内運命を明らかにするため、TRACEおよび(独)産業技術総合研究所の沿岸生態リスク評価モデルを用いてシミュレーションを行なった。その結果、フッ素系界面活性剤等の過フッ素化合物は高温に曝されることによって粉じん状となり大気中へ放出・拡散され、最終的には大部分が地表面および海面へと沈降することが明らかになった。また海洋中へ暴露された過フッ素化合物はPFOSへと生分解され、表層水中を拡散すると同時に海底へと沈降することが明らかになった。PFOSは難分解性を示すことから半永久的に環境中に残留すると考えられる。

環境や健康へのリスクは高くないことも明らかになったが、環境への高蓄積性からより低環境負荷の代替物が求められると考えられる。

4.8. 文献

- [1] 西晴樹：北海道苫小牧市において発生したタンク火災について、安全工学、**43(1)**、p.54-55 (2004)
- [2] 苫小牧市消防本部：浮き屋根式タンクのリング火災、配管火災及び全面火災の概要と困難を極めた消火活動について、*Safety & Tomorrow*、**95**、p.12-22 (2004)
- [3] 消防庁特殊災害室：石油コンビナート災害対策の課題、*Safety & Tomorrow*、**93**、p.24-28 (2004)
- [4] 高橋純治、西晴樹：出光興産(株)北海道製油所タンク火災に係る長鎖概要について、消防研究所報告、**97**、p.37-44(2004)
- [5] 初田製作所報告書 (2004)
- [6] Center for Chemical Process Safety: Guidelines for Chemical Process Quantitative Risk Analysis, p.111-128, American Institute of Chemical Engineers (2000)
- [7] 北海道新聞 10月12日 (2003)
- [8] 市民メディア・インターネット新聞 (<http://www.janjan.jp/>)
- [9] Fumio Horiguchi, Kisaburo Nakata, Naganori Ito, Ken Okawa: Risk assessment of TBT in the Japanese short-neck clam (*Ruditapes philippinarum*) of Tokyo Bay using a chemical fate model, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **70**, p.589-598 (2006)
- [10] Fumio Horiguchi, Joji Yamamoto, Kisaburo Nakata: Model study of environmental concentrations of TBT in Tokyo Bay - development of a Windows[®] version prototype, *Environmental Modeling & Software*, **21**, p.229-233 (2006)
- [11] Fumio Horiguchi, Joji Yamamoto, Kisaburo Nakata: A Numerical Simulation of the Seasonal Cycle of Temperature, Salinity and Velocity Fields in Tokyo Bay, *Marine Pollution Bulletin*, **43(7-13)**, p.145-153 (2001)
- [12] Michio Kamiyama, Michio J. Kishi, Yasuhiro Yamanaka, Nobuo Suginoara: An ecological-physical coupled model applied to Station Papa, *J. Oceanography*, **51(6)**, p.635-664 (1995)
- [13] (独)製品評価技術基盤機構：化学物質のリスク評価について (2004)

第五章

PFOS の発生を低減・抑制する 消火方法の検討

5.1 緒論

水成膜泡消火薬剤は合成界面活性剤泡消火薬剤にフッ素系界面活性剤を添加し、消火性能を向上させたものである。しかし、そのフッ素系界面活性剤の添加は主に経験によるものであり学術的な根拠が十分に存在する訳ではない。

第四章で水成膜泡消火薬剤の環境影響は決して小さくないことが明らかになり、また現在 EU などでも PFOS の製造・使用の禁止に向けた本格的な動きがあることから新規の消火薬剤の開発が求められている。実際に、英国では既に PFOS の製造・使用を全面的に禁止しており、また日本でも同様の動きがある。

そこで本章ではフッ素系界面活性剤の役割について明らかにすることにより、PFOS の発生を低減する消火方法について検討することを目的とした。

5.2 消火原理

Fig. 5-1 に水成膜泡消火薬剤による消火の概念図を示す。水成膜泡消火薬剤は泡を拡散させ、油面に膜を張ることで燃料の蒸発と空気中の酸素との接触を遮断（窒息効果）と泡に含まれる水分の気化による熱エネルギー冷却（冷却効果）によって消火することが知られている^[1]。

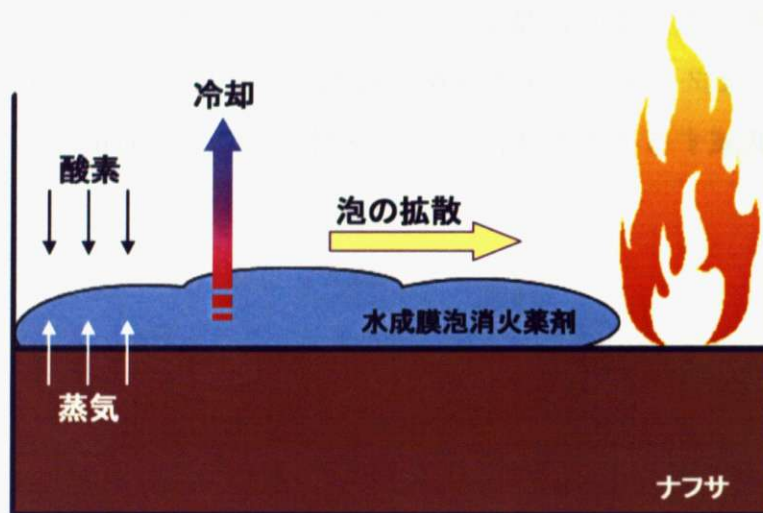


Fig. 5-1 消火原理の概念図^[1]

一般的にフッ素系界面活性剤は表面張力を低下させる効果があることが知られている。界面に表面張力の差が生じると表面張力の小さな方が表面張力の大きな方に引っ張られ、粘性流動が生じることが知られている（マランゴニ対流）。そのため、フッ素系界面活性剤の添加は泡消火薬剤の表面張力を低下させ拡散性を向上させている可能性が考えられる。また、フッ素系界面活性剤はフッ素を有している。フッ素を始めとするハロゲンには燃焼によって生じるラジカルを捕捉し、燃焼反応を抑制する負触媒効果が知られている。その為、フッ素系界面活性剤の添加は泡消火薬剤に負触媒効果を付加させている可能性が考えられる。

そこでフッ素系界面活性剤の添加は①表面張力の低下による拡散性の向上と

②負触媒効果に絞って検討を行なった。

5.3 拡散性向上の検討

拡散性の向上について検討を行うため、ナフサと水成膜泡消火薬剤の表面張力について比較を行なった。Table 5-1 にナフサの各成分の表面張力を示す^[2]。ナフサの表面張力が 20~50 mN/m であるのに対し、炭化水素系界面活性剤にフッ素系界面活性剤を添加したものの表面張力は 5~10 mN/m であり^[3]、実際の水成膜泡消火薬剤の表面張力はメーカー等によって差はあると考えられるが 16.0 mN/m である^[4]。

Table 5-1 ナフサの各成分の表面張力^[2]

ナフタレン系炭化水素	表面張力 (mN/m)	パラフィン系炭化水素	表面張力 (mN/m)
ナフタレン	42.84	C ₅	18.25
1-ナフトエ酸エチル	43.55	C ₆	20.44
2-ナフトエ酸エチル	43.85	C ₇	22.10
1-ナフトエ酸ブチル	39.93	C ₈	23.52
2-ナフトエ酸ブチル	39.81	C ₉	24.72
1-ナフトニトリル	48.48	C ₁₀	25.67

内藤らは各種泡消火薬剤の n-ヘプタンに対する被覆時間について Fig. 5-2 のように報告している^[5]。合成界面活性剤泡消火薬剤にフッ素系界面活性剤を添加したものが水成膜泡消火薬剤であることから表面張力は水成膜泡消火薬剤の方が小さいと考えられ、この表面張力の差が被覆時間に影響していると考えられる。

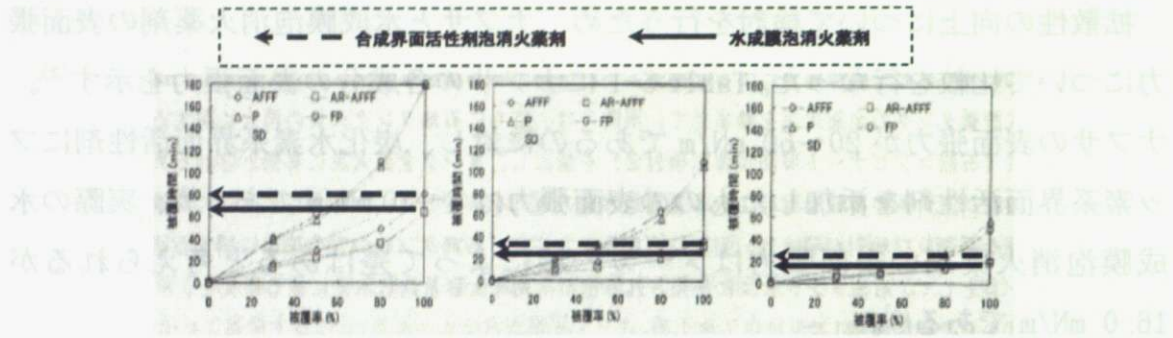


Fig. 5-2 各泡の被覆率に対する被覆時間^[5]

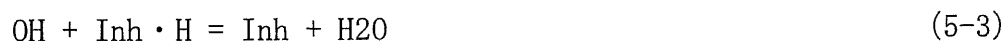
そこで各泡消火薬剤の表面張力について比較を行なった。Table 5-2 に各消火薬剤の表面張力を示す。

泡消火薬剤	表面張力 (mN/m)
水成膜泡(AFFF)	17
合成界面活性剤泡(SD)	24

水成膜泡消火薬剤は合成界面活性剤に比べると表面張力がより小さい。そのため表面張力の低下が拡散性に寄与していると考えられる。

5.4 負触媒効果の検討

Babushok らは燃焼反応の抑制化学種 (Inh) による燃焼抑制反応機構を式 5-1 ~ 式 5-4 のように提案した^[6]。



佐宗らはこの反応機構の逆反応の速度定数と負触媒効果に相関関係があることを明らかにした^[7]。式 5-1 の逆反応の速度定数 k_{-1} では正の相関、式 5-2~5-4 の逆反応の速度定数 $k_{-2} \sim k_{-4}$ の逆反応の速度定数では負の相関があることを報告している。

そこでハロゲンのそれら逆反応の速度定数を比較した。Table 5-2 に各ハロゲンの速度定数を示す^[8]。 k_{-1} は $I > Br > F$ 、 $k_{-2} \sim k_{-4}$ は $F > Br > I$ となることが明らかになった。そのためフッ素にはほとんど負触媒効果を持たず、またフッ素系界面活性剤にも負触媒効果はほとんど持たないと考えられる。さらに、実際に水成膜泡消火薬剤を使用する際は原液を 3% にまで薄めることから水成膜泡消火薬剤の負触媒効果はほとんど期待できないと考えられる。

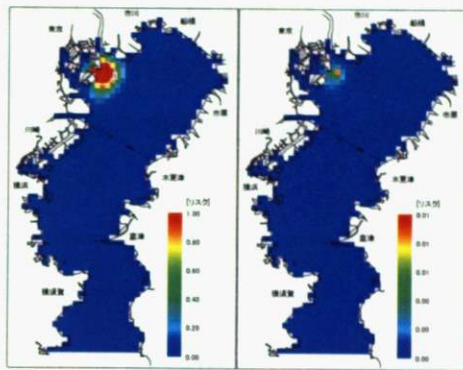
Table 5-2 ハロゲンの逆反応の速度定数

	$k_{-1}(s^{-1})$	$k_{-2}(cm^3 mol^{-1} s^{-1})$
I	$10 \sim 10^7$	$10^8 \sim 10^{10}$
Br	$10^{-2} \sim 10^5$	$10^{11} \sim 10^{12}$
F	$10^{-10} \sim 10$	$10^{17} \sim 10^{20}$

5.5 代替手段の検討

フッ素系界面活性剤の添加には表面張力の低下が主な効果であると考えられる。さらに第三章より熱的に非常に安定である可能性も見出された。これは濃硫酸中で 24 時間煮沸しても分解しなかったことから示唆される。そのため PFOS の発生を低減する、より環境負荷の小さい代替手段を検討するに当たり炭素数が 6 以下のフッ素系界面活性剤を利用することが考えられる。

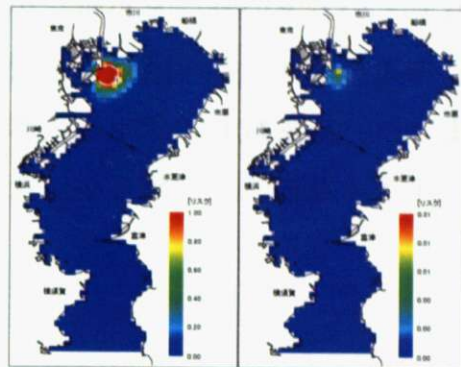
Fig. 5-3 に PFOS と PFHS (Perfluorohexane Sulfonate ; $C_6F_{13}SO_3H$) の東京湾でのリスク評価の結果を示す。炭素数が 8 から 6 へ減少すると毒性が数十倍から数千倍小さくなるということが知られている^[9]。PFHS の NOEC および NOAEL は明らかになっていないため、ここでは代わりに $F(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2SO_2Y$ ($n=3, Y$; various organic functional groups) の NOEC (150 mg/L) を用いた。PFOS の NOAEL は 0.025 mg/kg/day で NOEC は 0.25 mg/L である^[9]。NOEC の値が必ずしも正確ではないが、炭素数を 8 から 6 のフッ素系界面活性剤を用いた場合、炭素数 8 のフッ素系界面活性剤よりもリスクが非常に小さくなることが明らかになった。



C8 (PFOS)

C6

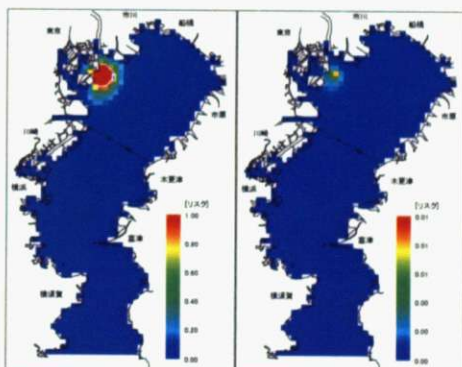
(A) 春季



C8 (PFOS)

C6

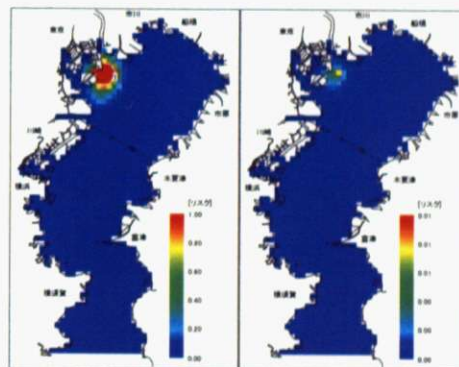
(B) 夏季



C8 (PFOS)

C6

(C) 秋季



C8 (PFOS)

C6

(D) 冬季

Fig. 5-3 C8 (PFOS) および C6 のリスク評価

5.6 結論

フッ素系界面活性剤の役割について検討を行ない、PFOS の発生を低減する消火方法について検討した。その結果、フッ素系界面活性剤には負触媒効果はほとんど有していないと考えられるが、一方で表面張力を低下させ拡散性に大きく寄与しているということが明らかになった。また、代替手段として炭素数 8 のフッ素系界面活性剤ではなく、炭素数 6 のフッ素系界面活性剤を用いることを提案した。炭素数 6 のフッ素系界面活性剤を用いた場合、環境へのリスクは非常に小さくなることが明らかになった。

5.7 文献

- [1] 財団法人消防科学総合センター編：消防用設備のしくみとはたらき-危険物施設編（1990）
- [2] 社団法人日本化学会編：化学便覧基礎編、p. 79-92、丸善株式会社（1984）
- [3] 角田光雄監修：機能性界面活性剤、p. 96-108、シーエムシー株式会社（2000）
- [4] 株式会社初田製作所編：消防用システム&機器-教育訓練テキスト-
- [5] 内藤浩由、佐藤潔、小川耕司、木戸健二、沖山博通、築地千春、平塚保幸、眞仁田健二：石油タンク火災用の泡消火剤による流動性、第 39 回安全工学研究発表会講演予稿集 p. 129-132（2006）
- [6] Babushok V. et al. : Combust. Flame **115**, p. 551（1998）
- [7] 佐宗祐子、火災抑制種の結合エネルギーと負触媒の関係、第 40 回燃焼シンポジウム講演予稿集（2002）
- [8] 佐宗祐子、火災抑制種の再結合と結合解離エネルギー、第 41 回燃焼シンポジウム講演予稿集（2003）
- [9] Stephen Korzeniowski : DuPont Fluorotelomer AFFF Update、IFE Foam Conference（2004）

第六章

総括

本研究では、水成膜泡消火薬剤の環境影響を明らかにし、PFOS 排出の有無と環境内運命の検討および低環境負荷消火薬剤の開発のための知見を得ることを目的とした。

第一章では PFOS の基本情報と PFOS 問題の概要および現状、そして消火に関する情報などの研究背景と本研究の位置づけを示した。

第二章では生分解性試験を行ない、水成膜泡消火薬剤の生分解による生成物について検討を行なった。

OECD 301C に基づいた生分解性試験（活性汚泥法）の結果、水成膜泡消火薬剤に含まれるフッ素系界面活性剤から PFOS が生成することが確認された。さらに PFOS がそれ以上分解されることがないことも確認された。モデル物質を用いた挙動解析を LC-MS を用いて経時的に行なった結果から、フッ素系界面活性剤からの PFOS 発生機構を提案した。

これらのことから水成膜泡消火薬剤が環境水中に暴露された場合、生分解により PFOS を発生させ、さらに難分解性であることから環境水中に残留すると考えられ、水成膜泡消火薬剤が PFOS 問題の原因物質のひとつとなり得ることが示唆された。また、多くの過フッ素化化合物は PFOS を経由して作られることからモデル物質以外の過フッ素化化合物からも同様の経路により PFOS を発生させる可能性が示唆された。

第三章では燃焼実験を行ない、水成膜泡消火薬剤からの燃焼生成物について検討を行なった。

流通系反応装置を用いた燃焼実験の結果、水成膜泡消火薬剤から粉じんとして PFOS および PFOA などが発生することが確認された。また、同時に燃焼生成ガスからは二酸化硫黄やフッ化水素などの環境汚染物質が生成することも確認された。モデル物質の単体およびモデル物質と炭化水素系界面活性剤の混合物を用いた燃焼実験の結果から、フッ素系界面活性剤からの PFOS および PFOA の発生機構を提案した。

これらのことから水成膜泡消火薬剤の火災時の使用によって、高温に曝され

環境中に PFOS および二酸化硫黄、フッ化水素などを発生させる可能性が示唆され、PFOS 問題の原因物質のひとつとなり得ることが示唆された。また、多くの過フッ素化化合物は PFOS を経由して作られることからモデル物質以外の過フッ素化化合物も高温に曝されることによって、同様の経路により PFOS を発生させる可能性が示唆された。

第四章では大気および海洋で挙動のシミュレーションを行うことによって PFOS の環境内運命について検討を行ない、同時にリスク評価も行なった。

大気における移流・拡散モデルとして影響評価解析ソフト TRACE (SAFER System 社) を用いた。その結果、生じた粉じん状の PFOS は大気中を拡散するが、その大部分は地表面および海面に沈降する様子が確認された。また海洋における移流・拡散モデルとして (独) 産業技術総合研究所の沿岸生態リスク評価モデルを用いた。その結果、生じた PFOS は表層水中を拡散すると同時に海底へと沈降する様子が確認された。

リスク評価を行なったところ、2003 年の苫小牧で発生した石油タンク火災で用いられた水成膜泡消火薬剤によって苫小牧市の住民に対して PFOS が暴露されていたことが明らかになった。しかし毒性が低いため健康リスクは極めて低いことが明らかになった。また海洋では暴露マージン値が 1.0 以上の領域も存在することが明らかになったが、海底にすぐに沈降することから健康リスクは低いと考えられる。

これらのことと第二章、第三章から高温に曝された過フッ素化化合物は粉じん状の PFOS および PFOA になり、大気中へ放出・拡散され、最終的には地表面および海洋に沈降することによって、健康被害および環境汚染を引き起こすおそれがあることが明らかになったがそのリスクは決して大きくない。また、海洋では表層水を拡散し、海底へと沈降する。難分解性を示すことから PFOS は半永久的に環境中に残留すると考えられる。

第五章では水成膜泡消火薬剤に含まれるフッ素系界面活性剤の役割を明らかにすることによって、低環境負荷消火薬剤について検討を行なった。

表面張力と油面の被覆時間を比較したところ、表面張力が小さくなるに伴って被覆時間が短くなる傾向が明らかになった。これは表面張力の低下によってマランゴニ対流が生じ拡散性を向上させていると考えられる。また、負触媒効果についても検討したところ、フッ素の負触媒効果は小さい上に、水成膜泡消火薬剤は数%にまで薄められてから消火に用いられるため、負触媒効果はほとんど期待できないことが明らかになった。

これらのことからフッ素系界面活性剤は主に表面張力の低下による拡散性の向上に寄与していると考えられる。PFOSのような炭素数8のものではなく炭素数6のものでも海面活性効果を有し、さらに毒性も大きく低下することから代替物としてPFHSのように炭素数6のフッ素系界面活性剤を用いることによって環境へのリスクを大きく低減することが可能になることが明らかになった。

以上の結果から水成膜泡消火薬剤に含まれるフッ素系界面活性剤から PFOS を生成することが明らかになり、また同時に二酸化硫黄やフッ化水素などの環境汚染物質も生成することが明らかになった。シミュレーションを行なうことによって PFOS の環境内運命とリスク評価についても知見が得られ、またフッ素系界面活性剤の役割を明らかにすることによって代替物の提案を行なった。今後、より詳細な環境影響を明らかにするため実際の消火によって生じた粉じんから PFOS の検出を試みて、リスク評価を行なう必要があると考えられる。

< 発表状況 >

報文

貴志孝洋, 新井充

「含フッ素消火薬剤の大気環境影響に関する研究」
大気環境学会誌, 42 号第 1 号, pp. 48-55, 2007

Takahiro Kishi, Mitsuru Arai

「Study on the generation of Perfluorooctane sulfonate from the Aqueous
Film-Forming Foam」
Journal of Hazardous Materials, accepted

貴志孝洋, 新井充

「水成膜泡消火薬剤のリスク評価に関する研究」
火災誌、投稿準備中

口頭発表

Takahiro Kishi, Mitsuru Arai

「Study on the generation of Perfluorooctane sulfonate from the Aqueous
Film-Forming Foam」
COE 3rd International Symposium on Frontier of Nanochemistry and
Nanomaterials
Tokyo (2005)

貴志孝洋, 新井充

「含フッ素消火薬剤の環境影響に関する研究」
安全工学シンポジウム 2006
東京 (2006)

貴志孝洋, 新井充

「含フッ素消火薬剤の大気環境影響に関する研究」

第 47 回大気環境学会年会

東京 (2006)

Takahiro Kishi, Mitsuru Arai

「Study on the generation of Perfluorooctane sulfonate from the Aqueous Film-Forming Foam」

4th COE 21 International Symposium on Human-Friendly Materials Based on Chemistry

Tokyo (2006)

Takahiro Kishi, Mitsuru Arai

「Study on the generation of Perfluorooctane sulfonate from the Aqueous Film-Forming Foam」

Mary Kay O'Connor Process Safety Center 2006 Symposium

Houston, U. S. A. (2006)

貴志孝洋, 新井充

「含フッ素消火薬剤の大気・海洋環境影響に関する研究」

第 39 回安全工学研究発表会

東京 (2006)

著書

「化学物質・プラント 事故事例ハンドブック」 田村昌三編集代表 丸善株式会社

謝辞

本論文は、筆者が2004年4月から2007年3月までの間、東京大学大学院新領域創成科学研究科環境システム学専攻新井研究室において行なった研究をまとめたものである。

本論文を執筆するにあたり、また同研究室での修士課程を合わせて5年間もの長きに渡り、非常に多くの方々の御指導を賜りました。

新井充教授には研究テーマの立ち上げから始まり、研究方針そして研究内容の細部にわたり貴重なご助言とご指導を頂きました。2004年の夏に研究テーマに行き詰まり悩み続けた私に本研究に繋がる大きなヒントを頂きました。このご助言無しでは本論文を書き上げるどころか、研究そのものが何も始まらないで3年間が終わっていたかもしれません。ゼミ・輪講の時間以外でも嫌な顔一つせずにディスカッションに貴重な時間を割いて頂き、感謝してもし尽くせない程の気持ちで一杯です。足繁く通った教授室での厳しいながらも的確なご助言とその経験はこれからも生き続けるだろうと確信しております。先生の望むような立派な卒業生になれたかどうかは分かりませんが、これからも邁進してまいりたいと思います。本当に有難うございました。

田村昌三名誉教授には修士課程の2年間という短い間でしたが、研究に対する姿勢から、ものの考え方で様々なご助言を頂きました。ご退官後も「化学物質・プラント 事故事例ハンドブック」という本の執筆など、貴重な経験の場を与えて下さりましたことを心より感謝しております。学会等でお目見えした際にも、気さくに「元気か!？」と私に声を掛け、気に掛けて頂き有難うございます。これからも田村研時代から続く「よく遊び、よく学ぶ」精神を忘れずに、さらなる高みを目指していきたいと思います。田村研究室最後の卒業生の一人として胸を張って生きていきます。

上智大学の瀬川幸一教授には有機工業化学第一講座触媒グループに所属して

いた際、本当にお世話になりました。東京大学大学院修士課程に進学することを快諾して頂き、そして卒業後も気に掛けて頂き感謝しております。そして同大学同講座の栗栖安彦名誉教授、増山芳郎教授にも感謝しております。

独立行政法人労働安全衛生総合研究所の熊崎美枝子博士には博士課程における姿勢と心構えについて親身になってご助言頂きました。博士のご助言があったからこそ、この長く険しい道則をあきらめることなく進むことが出来ました。私に道を指し示してくれたことに感謝します。

独立行政法人産業技術総合研究所の加藤勝美博士には修士課程の頃からずっとお世話になりました。同じ学生の立場として、そして博士の先輩として色々なご助言をして頂き、本当に有難うございました。またゼミ・輪講などでも真剣に私の話に耳を傾けて頂きました。この経験があったからこそ本論文が完成に至ったものであると確信しております。

東京大学工学系研究科化学システム工学専攻越研究室の Wasana KOWHAKUL 博士には研究についてはもちろん日々の生活に至るまで温かいお心遣いをして頂きました。英語が決して得意ではない私に対して諦めることなく添削をして頂き、本当に感謝しております。

土橋律教授、阿久津好明助教授、多部田茂助教授、吉永淳助教授には本論文の審査の際、貴重なご意見を賜りました。先生方の貴重なご意見があったからこそ本論文に厚みが加わったものであると確信しております。

こんな私を受け入れてくれた新井研究室の仲間にも感謝しております。川原志郎さん、清水芳忠さんとはゼミ・輪講でしかお会いする機会はあまりありませんでしたが、発表での的確な指摘や私とは切り口の違うアプローチの仕方など勉強になることばかりでした。和田祐典君は私が修士に入った頃からの仲間であり、ディスカッションを通じて、和田君の進んだ考え方は私にとっていい刺激となる存在でした。でも真冬に窓を全開にするのはやめてね。吉野悟君

は東洋大の学生として、そして研究室の秘書として、苦楽を共にしました。吉野君の様々な苦勞を重ねて勉学に励む姿を見て私も頑張ることが出来ました。そして吉野君は平成19年4月より横浜国立大学の博士課程で新しい生活が始まります。お互いに切磋琢磨して成長していきましょう。舌野勇亮君とは同じ大阪人として新井先生に大阪の素晴らしさを一緒にアピールできたことを誇りに思っています。新井先生を大阪の虜にできましたね。バックグラウンドが物理学ということもあり私とは違う考えかたや発想には学ぶべきところも多かったです。塚本多矩君は偶然か必然か、何故か席がほとんど隣同士でしたね。その分、多くの時を共に過ごし語り合いました。修士2年の後半で見た研究への姿勢は傍で見ていた私にとって見習うべき点が多く、襟を正す機会となりました。中浜優君とは同じ三菱化学で働くことになりました。長い付き合いになりそうです。しばらく鹿島に行かれてしまうようですが、何年後かにはまた一緒に安全の研究ができればいいなと願っておりますし、中浜君の力が必要だと思っています。三矢卓朗君は一番下の学年でありながら研究室の引越し作業で見たリーダーシップは素晴らしく、三矢君がいたからこそ引越し作業もスムーズに終わられました。年上でも臆することなくどんどん意見を言うその姿勢は忘れないで下さい。湯浅(旧 高上)公輔君もまた三矢君と負けず劣らず年上でも臆することなく意見を言う姿勢を見せてくれました。熊崎博士のもと日々鍛え上げられ成長する姿は将来の可能性を感じさせてくれました。

田村研究室そして新井研究室での5年間、本当に多くの方々にお世話になりました。足立厚子さん、伊藤葵技官、大出武郎さん、葛城慶子さん、小林光夫さん、伊達有加さん、Tang Wanying 先生、橋本公太郎博士、星野崇さん、和田有司博士、そして多すぎて名前を書ききれませんが研究室OB・OGの皆さま、総務省消防庁消防大学校消防研究センター、独立行政法人労働安全衛生総合研究所、早稲田大学災害情報センターの皆さまには感謝の言葉もございません。

東京に出ること、そして修士課程・博士課程に進学することを快く認めて頂き、そして全面的に応援してくれた父貴志春雄、母貴志幸子にはこの場を借りて心よりお礼を申し上げます。本当に有難うございました。いつ如何なるとき

も見守ってくれたその温かい眼差しのお蔭で東京に出てきて9年間、危ういながらも何とか卒業までこぎ着けました。

今日まで関わってきた方々、誰か一人でも欠けていれば本論文は完成しなかったと思います。ここにその感謝の意を表します。

2007年3月